Über

einige weitere Resultate der Einwirkung

von

β Phenyl- und β Tolylhydroxylamin

auf aromatische Thionylamine.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Hans Reimann

aus **Wohlau.**

ACAD. MED. BIBL.

Rostock

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1901.

Referent: Prof. Dr. **Michaelis.**

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549202_0150

Theoretischer Teil.

A. Michaelis und K. Petow fanden bei einer Untersuchung „über die Einwirkung von Phenyl- und Tolylhydroxylamin auf aromatische Thionylamine“ [1]), dass bei der Reaktion beider Körper auf einander nicht, der Erwartung gemäss, Abkömmlinge der Schwefelsäure mit Anilin und dessen Homologen — wie z. B. unter Anwendung von Thionylanilin und Phenylhydroxylamin das Dianilid der Schwefelsäure $SO_2(NHC_6H_5)_2$ — oder durch Umlagerung Aminsalze der o-Anilinsulfonsäure oder homologer Säuren, im angezogenen Beispiel das Anilid der o-Sulfanilsäure

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_2NHC_6H_5\end{cases}$$

resultierten, sondern dass der Reaktionsverlauf sich durchaus anders gestaltete.

Es zeigte sich nämlich, dass bei der Einwirkung von Thionylamin auf β-Phenyl- oder Tolylhydroxylamin zwei Moleküle des ersteren mit vier Molekülen des letzteren in der Art sich umsetzten, dass neben zwei Molekülen einer aromatischen Sulfaminsäure ein Molekül eines Azokörpers sich bildete. Die von A. Michaelis und K. Petow hierbei in überzeugender Weise gebrachten Erklärungen über die zu erwartende Zusammensetzung und den Bildungs-

[1]) Ber. 31, 984—997.

verlauf dieser Azoverbindungen sollen an dieser Stelle im Interesse der nachfolgenden Untersuchungen in kurzer Wiederholung zusammengefasst werden.

1) Sind die Radikale von Thionylamin und Hydroxylamin[1]) gleich, so bildet sich eine einfache Azoverbindung neben dem Aminsalz einer gleichradikaligen Sulfaminsäure. Aus Thionylanilin und Phenylhydroxylamin entstehen z. B. Azobenzol und phenylsulfaminsaures Anilin.

$$2\,C_6H_5NSO + 4\,C_6H_5NHOH = C_6H_5N:NC_6H_5 + 2\,C_6H_5NHSO_3NH_3C_6H_5.$$

2) Sind jedoch die Radikale von Amin und Hydroxylamin verschieden (das Aminradikal = R, das des Hydroxylamins = R^1), so sind drei Erwartungen berechtigt:

A) Bildung des Azokörpers nur aus dem Hydroxylamin, — es entsteht eine einfache Azoverbindung mit den Radikalen des Hydroxylamins, $R^1N:NR^1$, neben zwei Molekülen eines gemischten sulfaminsauren Salzes: $RNHSO_3NH_3R^1$.

B) Bildung des Azokörpers durch Wechselwirkung zwischen Thionylamin und Hydroxylamin, — es entsteht ein Azokörper mit dem Radikal des Thionylamins und des Hydroxylamins, also ein gemischter Azokörper $RN:NR^1$, und ausserdem ein Molekül eines gemischten sulfaminsauren Salzes $RNHSO_3NH_3R^1$ mit einem Molekül des entsprechenden einfachen Salzes $R^1NHSO_3NH_3R^1$. Diese Salze liessen sich wegen ihrer leichten Veränderlichkeit nicht trennen.

C) Bildung der Azoverbindung nur aus je zwei Molekülen des Thionylamins, — es entsteht eine einfache Azoverbindung mit den Radikalen des Thionylamins RN:NR neben zwei Molekülen eines

[1]) Ber. 31, 985—986.

einfachen sulfaminsauren Salzes mit den Radikalen des Hydroxylamins $R^1NHSO_3NH_3R^1$.

In den von A. Michaelis und K. Petow ausgeführten Untersuchungen, welche sich auf die Wechselwirkungen zwischen den genannten Hydroxylaminen und den Thionylverbindungen des Anilins, der Toluidine, des Xylidins, Pseudokumidins, des α-Naphtylamins und des p-Phenylendiamins erstrecken, wird nun gezeigt, dass bei Verschiedenheit zwischen Amin- und Hydroxylaminradikalen die Fälle A und B häufig eintreten, während der Fall C nur einmal beobachtet wurde. Der Fall A erfolgte des Oefteren, wenn sich die Radikale R und R^1 ähnlich waren; so lieferten p-Tolylhydroxylamin und Thionylanilin nur Azotoluol. Doch sind hier Ausnahmen in nicht unerheblicher Zahl zu bemerken.

Fall B tritt immer ein, wenn die Radikale R und R^1 verschiedener sind.

Zur Erläuterung des Bildungsverlaufes jener Körper werden folgende Erwägungen mitgeteilt[1]):

Bei der Bildung des Azokörpers nur aus dem Thionylamin giebt die Vorstellung, dass das Radikal SO mit zwei Molekülen des Hydroxylamins direkt sulfaminsaures Salz bildet, eine befriedigende Deutung des Reaktionsvorganges durch die Gleichung:

$$2\,RN:SO = RN:NR + 2\,SO$$
$$2\,SO + 4\,R^1NHOH = 2\,R^1NHSO_3NH_3R^1.$$

Die Entstehung des Azokörpers aus dem Hydroxylamin kann in drei Phasen vor sich gehen. Es bildet sich zunächst aus einem Molekül Thionylamin und einem Molekül Hydroxylamin ein Sulfurylanilid; dieses nun liefert mit zwei Molekülen Hydroxylamin unter Wasseraufnahme ein Molekül sulfaminsaures Salz, ein Molekül Wasser und ein Molekül Azoverbindung. Und schliesslich vereinigt sich das

---

[1]) Ber. 31, 986—987.

soeben gebildete Wasser mit einem Molekül Thionylamin und einem Molekül Hydroxylamin zu einem zweiten Molekül sulfaminsauren Salzes.

1) $RN : SO + R^1NHOH = RNHSO_2NHR^1$.

2) $RNHSO_2NHR^1 + 2\,R^1NHOH = RNHSO_3NH_3R^1 + H_2O + R^1N : NR^1$.

3) $H_2O + RN : SO + R^1NHOH = RNHSO_3NH_3R^1$.

Auch durch Annahme einer Nitrosoverbindung und eines Amins als Zwischenprodukte ist die Entstehung der Azoverbindung für diesen Fall erklärt worden; eine Erklärung, welche durch die von Bamberger gefundene Darstellung von Azokörpern durch Wechselwirkung zwischen Amin und Nitrosoverbindung unterstützt wird.

Bei der Entstehung gemischter Azokörper endlich wird angenommen, dass das Hydroxylamin unter Bildung einer Hydrazoverbindung und Schwefeldioxyd auf einander einwirken, dass sodann diese Hydrazoverbindung durch ein zweites Molekül Hydroxylamin zur Azoverbindung oxydiert und zugleich ein Molekül Amin und Wasser gebildet wird, dass aus dem Molekül Schwefeldioxyd, einem dritten Molekül Hydroxylamin und dem soeben gebildeten Amin ein Molekül sulfaminsauren Salzes entsteht, und dass schliesslich das anfangs entstandene Wasser mit dem zweiten Molekül des Thionylamins und einem vierten Molekül Hydroxylamin das zweite Molekül des sulfaminsauren Salzes zusammensetzt:

1) $RN : SO + R^1NHOH = RNH—NHR^1 + SO_2$.

2) $RNHNHR^1 + R^1NHOH = RN : NR^1 + H_2O + R^1NH_2$.

3) $R^1NHOH + SO_2 + R^1NH_2 = R^1NHSO_3NH_3R^1$.

4) $RN : SO + H_2O + R^1NHOH = RNHSO_3NH_3R^1$.

Auf Anregung von Herrn Professor Dr. A. Michaelis untersuchte ich, in welcher Weise die genannten Hydroxylamine auf andere aromatische Thionylamine, insbesondere solche mit komplizierterem

Molekül, einwirken und wie weit sie dabei den soeben angegebenen Bildungsgesetzen folgen würden.

Es wurden für diesen Zweck die von A. Michaelis und seinen Schülern dargestellten Thionylverbindungen des o-Anisidins, p-Phenetidins, p-Amidoazobenzols, dreier Amidoazotoluole, des Benzolazo-α-naphtylamins, des α-Naphtylazo-α-naphtylamins, des Benzidins und Tolidins, des m-Phenylendiamins, m-Toluylendiamins, Chrysoidins, sowie des p-Naphtylendiamins in den Kreis der Untersuchungen gezogen. In diesen Thionylaminen, durch welche übrigens das bis jetzt bekannte Gebiet der aromatischen Thionylamine, soweit es sich um Stammkörper handelt, erschöpft ist, waren besonders durch die wachsende Komplikation des Thionylaminradikals sowie durch die Verteilung zweier Thionylgruppen über einen oder zwei Kerne gewisse interessante Momente in ihrem Verhalten gegen die oben citierten Gesetze der Michaelis'schen Azobildung zu erwarten und auch zum Teil zu beobachten.

Bei den beiden erstgenannten Thionylaminen, dem Thionyl-o-anisidin und p-Phenetidin, deren Radikale eine gewisse Ähnlichkeit mit dem des Toluidins, Tolyl, haben, war immerhin bei der Einwirkung der Hydroxylamine, ganz besonders bei der der Tolylhydroxylamine, eine der Bildung des o-p-Azotoluols aus p-Tolylhydroxylamin und Thionylanilin, oder der des m-Azotoluols aus o-Thionyltoluidin und m-Tolylhydroxylamin analoge Synthese zu erwarten; d. h. nach Bildungsgesetz A die Bildung des Azokörpers aus dem Hydroxylamin. In den beiden vorliegenden Fällen also Azotoluole bei der Anwendung der Tolylhydroxylamine, Azobenzol bei Einwirkung von Phenylhydroxylamin.

Es war fernerhin möglich, dass der Bildung des m-Azotoluols aus p-Tolylhydroxylamin und m-Thio-

nyltoluidin[1]) vergleichbar nach C die Azoverbindung nur aus dem Thionylamin entstehen würde, wonach im vorliegenden Falle also Azoanisol oder -Phenetol zu erwarten gewesen wäre. Beide Bildungsmöglichkeiten traten jedoch weder bei diesen beiden Thionylaminen, noch sonst irgendwo im Verlaufe dieser Untersuchungen ein; oder es trat die Bildung der A- und C-Azokörper so in den Hintergrund, dass dieselben nicht sonderlich bemerkt werden konnten. Mit Ausnahme des Thionyl-o-azo-p-amidotoluols (siehe weiter unten) reagierten alle hier angewandten Monothionylverbindungen nach Regel B; sie lieferten also unter Wechselwirkung der beiderseitigen Agentien eine gemischte Azoverbindung. Diesem Verhalten schlossen sich an diejenigen Thionyldiamine, welche als Derivate des Di-p-diamidodiphenyls ihre Thionylgruppen an zwei Kerne gebunden zeigten: das Thionylbenzidin und -Tolidin.

Das Bildungsgesetz B scheint überhaupt das bei weitem bevorzugte zu sein. Denn auch bei den von A. Michaelis und K. Petow ausgeführten Untersuchungen tritt diese Bildungsweise nicht nur bei Gegenwart von Radikalen, wie Phenyl und Tolyl, trotz deren geringen Verschiedenheit auf, wie z. B. die Bildungen von Benzol-azo-p-toluol aus p-Thionyltoluidin und Phenylhydroxylamin beweisen, sondern sie beeinflusst sogar Reaktionskomponenten mit isomeren Radikalen, wie die Entstehung des m-Toluol-azo-o-toluols aus o-Tolylhydroxylamin und m-Thionyltoluidin zeigt.

Eine Ausnahme nun von diesen Bildungsgesetzen machen alle diejenigen Thionyldiamine, welche die beiden Thionylreste an einen Benzolkern gebunden halten.

---

[1]) Ber. 31, 935.

Schon in den Untersuchungen von A. Michaelis und K. Petow ist bei der Einwirkung von Phenyl- und p-Tolylhydroxylamin auf Thionyl-p-phenylendiamin[1]) ein nicht mehr streng einheitlich verlaufender Prozess klargelegt worden. Bei der Reaktion dieser Körper auf einander würde man, mit sicherem Ausschluss der Bildung nach A, entweder nach B durch Wechselwirkung zwischen Thionyl- und Hydroxylamin einen Azokörper von der Zusammensetzung $C_6H_5N:NC_6H_4N:NC_6H_5$, oder nach Bildungsgesetz C einen Körper von der Konfiguration

$$C_6H_4\begin{matrix}N:N\\N:N\end{matrix}C_6H_4$$

erwarten können. Ob letztgenannter Körper, der einen achtgliedrigen vier Stickstoffatome enthaltenden Ring vorstellen würde, existenzfähig ist, will ich dahingestellt sein lassen; erstbezeichneter Azokörper jedoch ist bereits dargestellt worden (cf. Experimenteller Teil), so dass gegen seine Entstehung an sich nichts eingewandt werden kann.

Die Azoverbindung nun, welche A. Michaelis und K. Petow aus dem Thionyl-p-phenylendiamin und Phenyl- resp. p-Tolylhydroxylamin erhielten und untersuchten, wurde als eine Trisazoverbindung von der Zusammensetzung

$$C_6H_5N:NC_6H_4\overset{\cdot\cdot}{N}$$
$$C_6H_5N:NC_6H_4\overset{\cdot\cdot}{N}$$

erkannt.

Bei Bildung dieser Trisazoverbindung scheinen Thionyl- und Hydroxylamin nicht mehr allein nach einem der Gesetze der Michaelis'schen Azobildung reagiert zu haben, sondern nach zweien dieser Gesetze je einseitig. Man kann sich der Formel gemäss jedenfalls die Entstehung eines solchen Tris-

[1]) Ber. 31, 987.

azomoleküls so vorstellen, dass in zwei benachbarten p-Thionylphenylendiaminmolekülen zunächst zwei sich nahestehende Stickstoffatome nach Bildungsgesetz C ihre Thionyle abgeben und sich darauf gegenseitig binden, während die beiden Seitengruppen — N : SO nach B mit dem Hydroxylamin in Aktion treten.

Auch zwischen dem Thionyl-p-naphtylendiamin und Phenylhydroxylamin scheint eine analoge Lagerung sich vollzogen zu haben (s. Experimenteller Teil). Bei der Reaktion dieser Körper auf einander ist kaum an einen Verlauf nach C, sicher nicht an einen nach B zu denken; denn der im letzteren Falle zu erwartende Azokörper, welcher die Formel $C_6H_5N : NC_{10}H_6N : NC_6H_5$ haben müsste, ist dargestellt worden und unterscheidet sich in jeder Beziehung von der hier erhaltenen Verbindung. Diese aber weist, soweit sie untersucht werden konnte, in jeder Weise auf die vorher erwähnte Trisazoverbindung hin (vgl. Experimenteller Teil).

Es ist also bei der Einwirkung des Hydroxylamins auf die Thionylverbindungen des p-Phenylendiamins (nach A. Michaelis und K. Petow) und des p-Naphtylendiamins, wie oben bemerkt, keiner der drei Bildungsverläufe A, B und C allein zur Geltung gekommen, obgleich der eine von ihnen, B, sonst überaus bevorzugt ist, und die nach ihm möglichen Körper bekannt und unschwer darstellbar sind. Es scheint daher, als ob eine Reaktion im Sinne dieser Bildungsgesetze bei in einem Kern zweifach thionylierten Diaminen nicht möglich wäre, als ob gegen einen gleichzeitigen und gleich energischen Angriff der Hydroxylamine auf zwei in einer gewissen Nachbarschaft zu einander befindlichen Thionylgruppen nach Art der Hydroxylaminmonothionylreaktion ein Widerstand bestände.

Wenn nun beim Thionylbenzidin und -Tolidin, dem p_2-Diamido-m_2-dimethyldiphenyl die Azoreaktion überraschend glatt verlief, so lässt sich das vielleicht dadurch erklären, dass in diesen Diaminen die Thionylgruppen über zwei Moleküle in Parastellung sich befinden, also in der relativ grössten Entfernung stehen, $SO:NC_6H_4 \cdot C_6H_4N:SO$, so dass sie auf das Hydroxylamin wie das Thionyl eines Monamins wirken konnten, wie das ja auch bei den Seitenkomplexen zweier Thionylphenylendiaminmoleküle in zweiter Linie eintreten könnte (s. S. 11 u. 12).

Während nun beim Thionyl-p-phenylendiamin und -naphtylendiamin(?) die Gesetze der Hydroxylamin-Thionylreaktion wenigstens einseitig eintraten und ein charakteristischer Azokörper isoliert werden konnte, war bei den existierenden m-Thionyldiaminen ein solcher in keiner Weise zu fassen.

Die Beobachtungen und Versuche, welche zur Kenntnis des Verhaltens der Hydroxylamine zu den von A. Michaelis und seinen Schülern dargestellten m-Thionyldiaminen, dem m-Thionylphenylendiamin, m-Toluylendiamin und m-Diamidoazobenzol (Chrysoidin) angestellt wurden, mögen aus Zweckmässigkeitsgründen aus dem experimentellen Teil heraus an dieser Stelle angeführt werden.

Die Thionylamine und Hydroxylamine wurden in gänzlich wasserfreiem Äther, Benzol oder Chloroform, welche aus den käuflichen wasserfreien Produkten durch sorgfältiges Behandeln mit Natrium, oder beim Chloroform mit den üblichen Trockenmitteln, erhalten wurden, in der Weise zusammengebracht, dass bei immer je sechs Versuchen im gleichen Lösungsmittel, aber bei verschiedener Konzentration der Lösung und mit innerhalb einer Versuchsgruppe gleichen, auf eine der folgenden Gleichungen bezüglichen Gewichtsverhältnissen, die Lösungen wechselseitig zu einander geschüttet und

entweder sich selbst überlassen, sofort erhitzt oder in Kältemischung gehalten wurden. Versuche, durch Erhitzen unter Druck im Schiessrohr oder durch vorsichtiges Zusammenschmelzen beider Agentien zu einem Resultat zu gelangen, scheiterten an der leichten Zersetzlichkeit jener Thionylamine.

In allen Fällen trübte sich die Lösung — welche, wie wohl selbstverständlich, in völlig trockenen, vor dem Eindringen von feuchter Luft sicher geschützten Kolben sich befand, — und unter lebhaftem Geruch nach Schwefeldioxyd und Abscheidung eines anfangs hellgelben, später braunschwarz werdenden Niederschlages färbte sich die Flüssigkeit rot.

Die Eigenerwärmung, welche bei den nach B reagierenden Thionylverbindungen oft spontan und sehr intensiv auftritt, war hier im Falle der sich selbst überlassenen Einwirkung bedeutend geringer, aber länger andauernd. Beim Eindampfen des Filtrats blieb immer eine zähflüssige, beim längeren Stehen zuweilen etwas fester werdende Masse zurück. Aus dieser Masse nun liess sich durch kein Lösungsmittel weder in der Hitze oder Kälte, oder durch Ausfällen aus einem Lösungsmittel durch ein anderes oder durch Wasser einer der zu erwartenden Azokörper erhalten. Durch Kochen mit wasserfreiem, niedrig siedendem Petroläther, der sich sonst als sehr zweckmässiges Extraktionsmittel bei Bildung breiiger Massen erwiesen hat, konnte nur Azoxyverbindung isoliert werden. Durch öfteres Durchkneten der nach längerem Stehen etwas konsistenter gewordenen Masse mit Alkohol und Äther und wiederholtem Abpressen auf Thonplatten konnte in einigen Fällen die der Thionylverbindung zu Grunde liegende Base isoliert werden, z. B. das m-Toluylendiamin.

Destillation mit Wasserdampf gab in allen Fällen aus der mit Wasser und verdünnter Säure bis zur

sauren Reaktion versetzten Masse die nach Wahl des Hydroxylamins vorauszusetzende Azoxyverbindung. Wenn man dann den sauren Rückstand des Kolbens alkalisch machte und die Flüssigkeit mit Äther ausschüttelte, so liess sich aus der beim Abdestillieren des Äthers zurückbleibenden Masse durch wenig kochendes Wasser das m-Toluylendiamin oder m-Diamidoazobenzol ausziehen. Ersteres krystallisiert aus Wasser in langen Nadeln (Smp. 98), seine Lösung in viel Wasser färbt sich beim Stehen an der Luft dunkel; letzteres scheidet sich aus Wasser in gelben, langen, fadenförmigen Nadeln aus, welche bei 116° C. schmelzen und mit viel Säure durch Bildung saurer Salze jene charakteristische Rotfärbung geben. Das m-Phenylendiamin liess sich in dem ätherischen Rückstand, nach Behandlung desselben mit verdünnter Salzsäure und Filtration, durch die mit salpetrigsaurem Natrium auftretende Bildung von Bismarckbraun nachweisen.

Da nun die genannten Thionyldiamine von einer derartig grossen Unbeständigkeit sind, dass sie selbst in der kurzen Zeit, welche zum Abwägen oder zur Ueberführung aus dem Exsikkator in das Lösungsmittel nötig ist, durch die Luftfeuchtigkeit unter Enwickelung von Schwefeldioxyd, durch seinen erstickenden Geruch erkennbar, teilweise in das Amin zurückverwandelt werden; und da auch das Hydroxylamin durch Wasser und Luftsauerstoff leicht Azoxyverbindung liefert, so durfte das Auftreten von Amin und Azoxyverbindung, da sie sich ja aus den soeben angeführten Gründen auch beim Eindampfen des Filtrates bilden konnten, nicht ohne Weiteres als eine Folge der Einwirkung beider Körper angesehen werden, obgleich bereits die oben erwähnte Trübung, Abscheidung eines Niederschlages und Rötung der Flüssigkeit an sich dafür sprechen würden. Es musste daher der Versuch unter Aus-

schluss jeder Feuchtigkeit, soweit dies überhaupt möglich ist, unternommen werden. Zu diesem Zwecke wurde das Thionyldiamin in einem gut verschlossenen, mit wasserfreiem Lösungsmittel versehenem Kolben, dessen Gewicht in diesem Zustande vorher bestimmt war, schnell abgewogen und mit der berechneten Menge des in gleicher Weise gelösten und gewogenen Hydroxylamins in einer im Exsikkator stehenden Schale zusammengebracht, worauf aus diesem durch Ansaugen die Luft möglichst entfernt wurde. Um ein unnötiges Verdunsten der Lösungsflüssigkeit zu verhüten, wurde der Exsikkator von der Saugpumpe nach kurzer Zeit entfernt. Es wurde andrerseits die im Exsikkator ausgeschiedene, völlig trocken gesogene Thionylverbindung gleich in der Schale mit dem Lösungsmittel übergossen, und das auf eine schätzungsweise bestimmte Menge Thionylverbindung, wie sie bei ihrer wiederholten Darstellung erfahrungsmässig zu erwarten war, berechnete Gewicht an Hydroxylamin in Lösung zugethan. Darauf wurde der Exsikkator, wie im ersten Falle, evakuiert und das Reaktionsgemisch die übliche Zeit sich selbst überlassen. In beiden Fällen traten in gleicher Weise die oben angeführten Erscheinungen auf; also Trübung der Lösung unter Ausscheidung eines anfangs hell und krystallin, später dunkel erscheinenden Niederschlages und Rotfärbung der darüberstehenden Flüssigkeit. Es wurde dann sowohl schnell filtriert und das rote Filtrat im Exsikkator bis zur völligen Verdunstung abgesogen, als auch das gesamte Reaktionsresultat ohne Filtration durch Absaugen abgedunstet und getrocknet. Der durch längeres Befinden im evakuierten Exsikkator völlig getrocknete Rückstand unterschied sich von den Rückständen der ersten Versuchsgruppen äusserlich nur insofern, als er stärker nach Schwefeldioxyd roch und etwas weniger zähflüssig erschien. Auch aus ihm konnte ein charakteristischer

Azokörper nicht, Amin und Azoxykörper hingegen in der geschilderten Weise erhalten werden.

Der Rückstand der mit dem Reaktionsniederschlage eingedunsteten Lösung des zweiten Exsikkatorversuches wurde wegen der Anwesenheit des Gemisches der sulfaminsauren Salze nach einigem Aufenthalt an der Luft zähflüssig. Durch Kochen oder Schütteln mit Lösungsmaterialien, in welchen sulfaminsaure Salze sich nicht oder nur schwer zu lösen pflegen, wie wasserfreies Benzol oder Äther, und Verdunsten dieser filtrierten Lösung im Vakuum, wurde auch bei diesem Versuche ein Rückstand gewonnen, aus welchem sich nichts anderes als Amin und Azoxyverbindungen gewinnen liessen. Der bei allen diesen Versuchen sich anfangs abscheidende Niederschlag, der nach den Untersuchungen von A. Michaelis und K. Petow als ein Gemisch sulfaminsaurer Salze anzusehen ist, erwies sich als eine zum Teil zäh an der Glaswand haftende Substanz, welche schon auf dem Filter oberflächlich, völlig aber auf dem Thontteller sich unter Zerfliessen zersetzte. Es gelang auch nicht, sie durch Waschen mit Äther, Benzol, Petroläther oder durch Ausfällen aus ihrer alkoholischen Lösung durch Äther beständiger zu erhalten. Da diese Abscheidungen kurz nach Eintritt der Reaktion immer hellgelb gefärbt und krystallinisch erschienen, so wurde versucht, sie in diesem Momente durch Filtration zu trennen und zu untersuchen.

Beim Entfernen aus der Lösung jedoch trat auch hier schnell Bräunung unter Zersetzung ein.

Ein Erklärungsversuch für das merkwürdige Verhalten dieser Thionyldiamine könnte vielleicht auf Grund folgender Erwägungen unternommen werden. Beim Zusammentritt dieser Thionylverbindungen mit den Hydroxylaminen würde mit der Neigung zur Bildung dreier Körperklassen zu rechnen sein, welche nach den Bildungsgesetzen C, B und

der Trisazobildung entstehen könnten. Die Reaktion nach C, also die Entstehung des Azokörpers nur aus dem Thionylamin scheint mit Sicherheit verneint werden zu können. Denn, abgesehen von der grossen Seltenheit jener Reaktion — sie ist überhaupt nur einmal von A. Michaelis und K. Petow beobachtet worden — hätte sich bei ihrem Eintritt durch direkte Vereinigung der SO-Gruppen mit je zwei Molekülen Hydroxylamin das entsprechende einfache sulfaminsaure Salz, also z. B. phenylsulfaminsaures Anilin oder p-tolylsulfaminsaures p-Toluidin bilden müssen; Salze, welche leicht zu erhalten und gut krystallisierend sind, und deren Existenz daher kaum in jenem zerfliessenden braunen Gemenge vermutet werden kann. Viel näher liegt die Annahme, dass, da einmal, wie oben bemerkt, bei der Berührung beider Faktoren eine Umsetzung wegen der sofort auftretenden Erscheinungen anzunehmen ist, diese Umsetzung in der Richtung der Michaelis'schen Trisazobildung oder des Gesetzes B verläuft. Zu erwarten wäre daher eine der genannten Trisazoverbindung je nach Wahl des m-Thionyldiamins isomere, homologe oder ähnliche Trisazoverbindung oder eine der Seite 11 genannten Verbindung isomere Azoverbindung von der Zusammensetzung

$$C_6H_4\begin{cases}N\,(1):NC_6H_5\\N\,(3):NC_6H_5\end{cases}$$

oder homologe und analoge Körper.

Der Bildungsverlauf dieser Azoverbindungen kann nun durch folgende, auf die von A. Michaelis und K. Petow aufgestellten Gleichungen sich beziehenden Reaktionsbilder ausgedrückt werden.

A) Bildungsprozess einer Trisazoverbindung.

1) $R\langle^{NSO}_{NSO} + R\langle^{NSO}_{NSO} + 4\,R^1NHOH = R\langle^{NSO}_{N} \cdot\cdot\, R\langle^{N}_{NSO} + 2\,R^1NHSO_3NH_3R^1.$

2) $R\langle^{NSO}_{N} \cdot\cdot\, R\langle^{N}_{NSO}$ (nach Regel B) $+ 2\,R^1NHOH =$

$R\langle^{NH-NHR^1}_{N} \cdot\cdot\, R\langle^{N}_{NH-NHR^1} + 2\,SO_2.$

3) $R\langle^{NH-NHR^1}_{N} \cdot\cdot\, R\langle^{N}_{NH-NHR^1} + 2\,R^1NHOH = R\langle^{N:NR^1}_{N} \cdot\cdot\, R\langle^{N}_{N:NR^1} + 2\,\underline{H_2O} + 2\,R^1NH_2.$

4) $2\,SO_2 + 2\,R^1NH_2 + 2\,R^1NHOH = 2\,SO_2\langle^{OH}_{NHR^1NH_2R^1}.$

$(2\,R^1NHSO_3NH_3R^1).$

5) $R\langle^{NSO}_{NSO} + \underline{2\,H_2O} + 2\,R^1NHOH = R\langle^{NHSO_3NH_3R^1}_{NHSO_3NH_3R^1}.$

Diese Beziehungen stimmen mit der von A. Michaelis und K. Petow aufgestellten Trisazobildungsgleichung überein:

$$3\,R\langle^{NSO}_{NSO} + 12\,R^1NHOH = \frac{R^1N:NRN}{R^1N:NRN} \cdot\cdot + R\langle^{NHSO_3NH_3R^1}_{NHSO_3NH_3R^1} + 4\,R^1NHSO_3NH_3R^1.$$

B) Bildungsverlauf zur Azoverbindung.

I.

1) $R\langle^{NSO}_{NSO} + 2\,R^1NHOH = R^{N:NR^1}_{N:NR^1} + 2SO + \underline{2H_2O}$

2) $2\,SO + 4\,R^1NHOH = 2\,R^1NHSO_3NH_3R^1.$

3) $R\langle^{NSO}_{NSO} + \underline{2\,H_2O} + 2\,R^1NHOH = R\langle^{NHSO_3NH_3R^1}_{NHSO_3NH_3R^1}$

also: $2\,R(NSO)_2 + 8\,R^1NHOH = R\langle^{N:NR^1}_{N:NR^1} +$

$2\,R^1NHSO_3NH_3R^1 + R\langle^{NHSO_3NH_3R^1}_{NHSO_3NH_3R^1}.$

II.

1) $R\langle^{NSO}_{NSO} + 2\,R^1NHOH = R\langle^{NH-NHR^1}_{NH-NHR^1} + 2\,SO_2.$

2) $R^{NH-NHR^1}_{NH-NHR^1} + 2\,R^1NHOH = R^{N:NR^1}_{N:NR^1} +$

$\underline{2\,H_2O} + 2\,R^1NH_2.$

3) $2\,SO_2 + 2\,R^1NHOH + 2\,R^1NH_2 = 2\,R^1NHSO_3NH_3R^1.$

4) $R\langle^{NSO}_{NSO} + \underline{2\,H_2O} + 2\,R^1NHOH = R\langle^{NHSO_3NH_3R^1}_{NHSO_3NH_3R^1}$

(cf. Seite 8).

Wie man sich auch immer die Entstehung derartiger Körper aus Thionylamin und Hydroxylamin vorstellen mag, man wird im Verlauf einer Reaktion stets auf die Bildung von Wasser Bezug nehmen müssen. Da nun die hier behandelten drei m-Thionyldiamine ihre Thionylgruppen in dem Grade locker gebunden halten, dass sie sich, wie im Vorhergehenden bemerkt, schon mit der Luftfeuchtigkeit schnell und energisch zersetzen, so kann man sich das geschilderte Auftreten von Amin und Azoxyverbindung in folgender Weise erklären:

Das bei den Anstossreaktionen, d. h. den Reaktionen, welche bei der ersten Wechselwirkung der

Grenzmoleküle der beiderseitigen Molekülhaufen im Sinne der vorher genannten Azoreaktionen verlaufen müssen, gebildete Wasser kann sofort bei der Berührung mit dem Molekül des unbeständigen Thionyldiamins auf dasselbe einwirken wie die Luftfeuchtigkeit; also unter Rückbildung des Amins und Entwickelung von Schwefeldioxyd.

$$R\begin{cases}NSO\\NSO\end{cases} + 2\,H_2O = R\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + 2\,SO_2.$$

Das Schwefeldioxyd aber, welches sich im Verlaufe der Umsetzung durch seinen Geruch bemerkbar gemacht hatte, entsteht nach vorhergehender Gleichung durch Vereinigung des Radikals Thionyl mit dem Sauerstoff des Wassers.

$$R\begin{cases}NSO\\NSO\end{cases} + \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} = R(NH_2)_2 + \begin{matrix}SO-O\\SO-O\end{matrix}.$$

Nach dieser Gleichung müssen also im Moment der Umsetzung 2 SO und 2 O frei werden. Das Thionyl bildet zum Teil, vielleicht zum kleineren Teil, mit jenem Sauerstoff SO_2, zum grösseren Teil jedoch tritt es mit Hydroxylamin zusammen unter direkter Bildung des sulfaminsauren Salzes im Sinne des Bildungsgesetzes C (cf. S. 7) nach A. Michaelis und K. Petow, sodass der Sauerstoff frei und gewissermassen übrig bleibt. Dieser freiwerdende Wassersauerstoff kann nun in statu nascendi, begünstigt durch die von Anfang an eingetretene Reaktionswärme, zwei Moleküle Hydroxylamin zur Azoxyverbindung oxydieren, wobei wiederum zwei Moleküle Wasser frei werden.

$$O + 2\,C_6H_5NHOH = C_6H_5\overset{O}{\hat{N}}-NC_6H_5 + 2\,H_2O.$$

Die in dieser Weise entstandenen zwei Moleküle Wasser werden nun ihrerseits wiederum auf ein Molekül des Thionyldiamins unter Rückbildung zum Amin und Abspaltung von 2 (SO+O) so einwirken, dass im

Verlauf folgende geometrische Progression entsteht:

$$1)\ R\begin{matrix}NSO\\NSO\end{matrix} + \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} = R\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}SO+O\\SO+O\end{matrix}$$

$$O + 2\,R^1NHOH = R^1\overset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{N}}-NR^1 + 2\,H_2O$$

$$O + 2\,R^1NHOH = R^1\overset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{N}}-NR^1 + 2\,H_2O.$$

$$2)\ R\begin{matrix}NSO\\NSO\end{matrix} + \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} = R(NH_2)_2 + 2\,SO + 2\,O$$

$$R\begin{matrix}NSO\\NSO\end{matrix} + \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} = R(NH_2)_2 + 2\,SO + 2\,O.$$

$$4\,O + 8\,R^1NHOH = 4\,R^1\overset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{N}}-NR^1 + 8\,H_2O.$$

$$3)\ 4\,R(NSO)_2 + 8\,H_2O = 4\,R(NH_2)_2 + 8\,SO + \underline{\underline{8\,O}}.$$

u. s. w.

Wenn man in Rechnung zieht, dass ausser dem aus den Hydroxylaminen abgespaltenen Wasser alle im Anfangsstadium durch den Verlauf der Anstossreaktionen gebildeten Wassermoleküle in gleicher Richtung auf das Thionylamin wirken können, so lässt sich vorstellen, dass die Azobildung zurücktreten muss, auch wenn nur einem Teil des dem Wasser entnommenen Sauerstoffs diese Thätigkeit zugedacht werden kann. Die Reaktion des Hydroxylamins auf das Thionyldiamin würde sich also an der ersten Berührungszone bald zu einer Wechselwirkung zwischen Wasser und Thionylamin, Sauerstoff und Hydroxylamin auswachsen. So würden auch Reaktionen, wie die von A. Michaelis und K. Petow angenommene Bildung der sulfaminsauren Salze durch Zusammentritt von einem Molekül Wasser, einem Molekül Hydroxylamin und einem Molekül

Thionylamin, wie solche bei der grossen Beständigkeit jener Thionylamine selbst gegen warmes Wasser wohl erklärlich ist, bei den vorliegenden drei m-Thionyldiaminen kaum eintreten können; das Wasser würde eben sofort auf das Thionyldiamin einwirken. Bei der Annahme, dass der Sauerstoff des Wassers in statu nascendi selbständig weiter wirkt, ohne vom Thionyl unter Bildung von SO_2 gefesselt zu werden, könnte eingewendet werden, dass die Affinität des Schwefels oder hier des Thionyls zum Sauerstoff zu stark wäre, als dass dem Wassersauerstoff die angegebene Wirkung möglich sei. Jedoch angesichts der Thatsache, dass das Schwefeldioxyd, welches den Sauerstoff aus seiner Umgebung energisch unter Bildung von Schwefeltrioxyd aufnimmt, auch wiederum leicht durch Reduktionsmittel zur Abgabe sämtlichen Sauerstoffs gezwungen werden kann ($SO_2 + 2\,H_2S = 2\,H_2O + 3\,S$), braucht die Affinität zwischen Thionyl und Sauerstoff nicht als eine jede andere Bewegung des Sauerstoffs hindernde gedacht werden, zumal auch die Attraktion des sehr reaktionsfähigen Hydroxylamins auf Sauerstoff jener Affinität entgegenwirken würde.

Die schon mehrfach betonte Neigung der Hydroxylamine, in wässriger Lösung oder im feuchten Zustande in Azoxyverbindung überzugehen, sobald sie mit dem Luftsauerstoff in Berührung kommen, dürfte den im vorhergehenden Teile unternommenen Erklärungsversuch der Azoxybildung unterstützen. Wohl[1]) und Bamberger[2]) hatten diese Eigenschaft der Hydroxylamine zuerst beobachtet, ersterer beim Erwärmen einer wässrigen Lösung; letzterer fand, dass eine kalte wässrige Lösung des Hydroxylamins in 30 Minuten Nadeln reiner Azoxyverbindung aus-

[1]) Ber. 27, 1437.
[2]) Ber. 27, 1550.

geschieden hatte, und dass diese Ausscheidung beim Durchleiten von Luft noch beschleunigt wurde. Auch in wasserhaltigem Äther tritt, wie ich oft beobachtet habe, unter Färbung des Äthers diese Reaktion schnell ein.

Es ist daher wohl anzunehmen, dass beim Auftreten von freiem Sauerstoff diese Azoxybildung, zumal da sie noch durch die Reaktionswärme begünstigt wird, leicht von statten geht.

Die Voraussetzung, wonach sich das Thionyl mit dem Sauerstoff nur zum Teil zu Schwefeldioxyd verbindet, während der grössere Teil sowohl des Wassersauerstoffs als auch der Thionyle (s. weiter unten) direkt mit dem Hydroxylamin reagieren, widerspricht auch nicht der Gleichung, welche A. Michaelis und K. Petow zur Erklärung der Azobildung nach B gegeben haben. Hier wurde allerdings das Auftreten und die Anteilnahme des Schwefeldioxyds an der Bildung des sulfaminsauren Salzes angenommen (s. Seite 20 II. 1 u. 8); jedoch liesse sich genannte Azobildung vielleicht auch so erklären, dass der dem Wasser entnommene Sauerstoff des Schwefeldioxyds sofort wieder auf die sehr leicht oxydierbare, also stark reducierend wirkende Hydrazoverbindung unter Bildung zur Azoverbindung einwirkt, dass also die Hydrazoverbindung ähnlich auf SO_2 wirke wie H_2S. Das hierbei entstehende Thionyl könnte dann mit zwei Molekülen Hydroxylamin wie üblich wirken.

1) $RNSO + R^1NHOH = RNH \cdot NHR^1 + SO\underline{O}$.

2) $RNHNHR^1 + SO\underline{O} = RN : NR^1 + H_2O + S\underline{O}$.

3) $SO + 2\,R^1NH\underline{OH} = R^1NHSO_3NH_3R^1$.

4) $RNSO + R^1NHOH + H_2O = RNHSO_3NH_3R^1$.

Das beim Zusammentreffen der m-Thionyldiamine mit den Hydroxylaminen beobachtete Auftreten eines Niederschlages, sowie die leichte Zersetzlichkeit

desselben an der Luft könnte im Anschluss an die vorhergehenden Betrachtungen vielleicht in folgender Weise gedeutet werden: Das bei der Attraktion, welche die zwei Moleküle Hydroxylamin auf den bei der Aminrückbildung freiwerdenden Sauerstoff des Wassers ausüben, in Freiheit gesetzte Thionyl verbindet sich in bekannter Weise mit zwei Molekülen Hydroxylamin zum einfachen sulfaminsauren Salze.

Es wurde schon vorher bemerkt, dass die Vereinigung des Thionyls mit dem Wassersauerstoff zum Schwefeldioxyd nicht durchgängig als verhindert betrachtet werden kann; dagegen spricht im Besonderen der den Reaktionsverlauf begleitende Geruch nach SO_2 und im Allgemeinen die Beobachtung, dass kaum eine chemische Reaktion ohne Nebenreaktionen verläuft.

Das sich also bildende Schwefeldioxyd könnte sich nun mit dem nach der auf Seite 22 angenommenen Bildungsweise entstehenden Amin zu einer Sulfitverbindung vereinigen, wie sie von Schiff[1]) und Bössneck[1]) durch Einwirkung von Anilin und Schwefeldioxyd auf einander dargestellt worden ist. Dieses Anilinsulfit erschien in Lösung in gelben Krystallen, welche an der Luft sehr unbeständig waren und schnell Schwefeldioxyd abgaben. Es wäre nun nicht unwahrscheinlich, dass das entstehende Disulfit

$$R\begin{matrix}NH_2SO_2\\NH_2SO_2\end{matrix}$$

(cf. Michaelis, Annalen 274, 182) in dem Verhältnis unbeständiger ist als das schon an sich unbeständige Anilinsulfit, wie das Thionyldiamin unbeständiger ist als das Thionylmonamin, oder überhaupt Polyamine unbeständiger sind als Monamine.

Die Sulfite der hier besprochenen Diamine würden sich also zunächst als helle krystallinische

[1]) Ber. 21, 1910.

Körper bilden, dann aber unter Bräunung sich weiter zersetzen, vielleicht zu $(R(NH_2)_2)_2(SO_2)_2$, um an der Luft dann unter weiterer Zersetzung zu zerfliessen. Die Erscheinungen, welche das Auftreten des Niederschlages (S. 14 u. 17) bei der Einwirkung der Hydroxylamine begleiten, könnten durch eine derartige Sulfitbildung wohl erklärt werden.

Der Niederschlag würde bestehen

1) aus Sulfitverbindung,
2) aus einfachem, sulfaminsaurem Salz (Seite 19, 20) und aus
3) rückgebildetem Amin;

seine Zersetzlichkeit liesse sich erklären durch die Unbeständigkeit der Sulfitverbindung und durch die Umwandlungen, welche das schon an und für sich leicht veränderliche sulfaminsaure Salz durch das von jenen Sulfitverbindungen abgegebene Schwefeldioxyd erleidet.

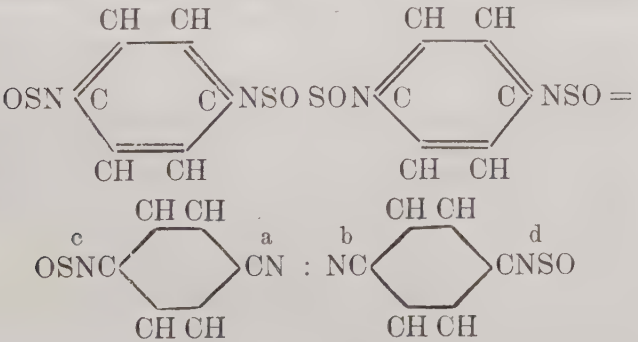
Der auf Seite 19 angenommene Vorgang bei einer Trisazobildung könnte vielleicht durch folgende Überlegung motiviert werden:

Es ist auffällig, dass alle bekannten einkernigen Thionyldiamine relativ unbeständig sind. Die in dieser Klasse beständigsten Glieder, das Thionyl-p-phenylendiamin und -p-naphtylendiamin, sind immer noch erheblich unbeständiger als die Monothionylverbindungen oder diejenigen Diverbindungen, welche ihre Thionyle über zwei Kerne verteilt haben (Thionylbenzidin, Tolidin). Je näher sich nun die beiden Thionylgruppen im Kerne rücken, desto lockerer wird ihre Bindung zu demselben, so dass die Metastellung eine recht unbeständige, die Orthostellung gar keine Thionylanlagerung gestattet, während diese in der Parastellung noch am festesten ist.

Wie sich nun zwei in einem Kern benachbarte Thionylgruppen gegenseitig zu irritieren scheinen, so könnte man auch eine auflockernde Beeinflussung

zweier sich nahestehender Thionyle zweier Moleküle Diamin annehmen, z. B. der Gruppen bei a und b.

Die Kraftäusserung eines reaktionsfähigen Moleküls, durch welche eben jene Reaktionsfähigkeit ausgedrückt wird, kann man sich, ähnlich wie die magnetische Kraft im magnetischen Felde, bis zu einer gewissen Grenze innerhalb einer um das Molekül liegenden Zone wirkend denken. Treten jetzt die sich nahestehenden Thionylgruppen zweier Moleküle, deren Bindungsfestigkeit, die durch die Nähe des zweiten Thionyls in demselben Molekül schon an sich stark gelockert scheint, nun noch in zweiter Linie durch die eben erwähnte Beeinflussung von Molekül zu Molekül noch schwächer geworden ist, in die Reaktionszone der Hydroxylaminmoleküle, so wird die an der Berührungsstelle der beiden Thionylaminmoleküle schwächer gewordene Bindung durch die Kraft des sehr reaktionsfähigen Hydroxylamins leicht überwunden werden, d. h. die beiden Thionyle werden abgetrennt und von je zwei Molekülen Hydroxylamin zur Bildung sulfaminsaurer Salze aufgenommen, während die beiden nun freien Valenzen der beiden N-Atome sich durch Azoformation sättigen.



(+ 2 SO + 4 C_6H_5NHOH).

Die beiden Seitengruppen der nunmehr entstandenen Azoverbindung würden, nachdem sie durch ihre grössere Entfernung eine festere, der Monothionylbindung sich nähernde Bindung (cf. bei Thionylbenzidin Seite 13) erhalten haben, durch diese dem Einfluss des Hydroxylamins nicht sofort unterliegen, sondern diesen sehr reaktionsfähigen Körper nun ihrerseits derartig anziehen, dass er zum engeren Herantritt gezwungen wird. So würde denn bei c und d die Michaelis'sche Azoreaktion nach B eintreten.

Bei den m-Thionyldiaminen kann man sich zunächst einen gleichen Vorgang denken; nur würde das bei den ersten Begegnungsreaktionen gebildete Wasser in der im vorhergehenden Teile (Seite 22) angenommenen Weise weiter auf die noch nicht zur eigentlichen Reaktion gelangenden Thionyldiaminmoleküle einwirken. Ob die in diesem Falle für das Anfangsstadium der Reaktion anzunehmenden Trisazoverbindungen mit Metastellung beständig sind und nur wegen ihrer geringen Menge nicht bemerkt werden konnten, muss dahingestellt bleiben.

Diese eben ausgeführte Vorstellung von dem Vorgange einer Trisazobildung kann natürlich nur den Wert eines Erklärungsversuches haben; dieser aber war für mich nötig geworden, nachdem es mir gelungen war, diejenigen Azoverbindungen, welche man gemäss dem Bildungsgesetz B bei der Einwirkung des Hydroxylamins auf Thionyl-p-phenylen- oder -naphtylendiamin erwarten musste, auf anderem Wege, aber gleichfalls nach der Michaelis'schen Azosynthese, zu erhalten; es waren das die Azokörper

$$C_6H_5N : N\overset{1}{C_6}H_4\overset{4}{N} : NC_6H_5;$$

$$C_5H_5N : N\overset{1}{C_{10}}H_6\overset{4}{N} : NC_6H_5.$$

Man könnte jener Vorstellung entgegenhalten, dass, wenn die Thionyle bei a und b unter den genannten Bedingungen so leicht durch den Einfluss eines reaktionsfähigen Körpers abspaltbar wären, man z. B. durch den Zusammentritt von Wasser und Thionyl-p-phenylendiamin das p-Diamidoazobenzol erhalten müsste, indem das Wasser, analog dem Hydroxylamin, zunächst auf die beiden Thionylgruppen bei a und b, als die am leichtesten abzuspaltenden (Seite 27), unter Bildung von SO_2 und $2\,H(H_2O + SO = SO_2 + 2\,H)$ und darauffolgender Azokuppelung der beiden N-Atome bei a und b einwirken und sodann unter abermaliger Bildung von SO_2 die Seitenthionylgruppen gegen zwei Wasserstoff-Atome ersetzen könnte.

$$OSNC_6H_4NSO + OSNC_6H_4NSO + 2\,H_2O = NH_2C_6H_4N{-}NC_6H_4NH_2 + 2\,SO_2 + 2\,SO.$$

Man sieht jedoch schon aus vorstehender Gleichung, dass hier die beiden als besonders leicht beweglich gedachten Thionyle nicht, wie beim Herantritt von Hydroxylamin, sofort von letzterem glatt aufgenommen, gewissermassen unschädlich gemacht werden würden ($2\,SO + 4\,R^1NHOH = 2\,R^1NHSO_3NH_3R^1$), sondern dass bei ihrer Umsetzung mit Wasser der hierbei freiwerdende Wasserstoff sich sogleich an die Stickstoff-Atome a und b anlagern und so die Umwandlung der Thionylverbindung in das Amin einleiten muss. Wie ja auch thatsächlich das Thionyldiamin durch Wasser leicht in das Diamin zurückgeführt wird.

Man könnte auch einwenden, dass bei Annahme einer entthionylisierenden Wirkung des Hydroxylamins lange Azoketten entstehen müssten, indem eben mehrere Moleküle Diamin von beiden Seiten jener Wirkung unterliegen würden.

Zum Beispiel:

$OSNR \cdot NSO + OSNRNSO + OSNRNSO + OSNRNSO + 12\,R^1NHOH =$

1) $OSNRN : NRN : NR \cdot N : NRNSO + 6\,R^1NHSO_3NH_3R^1$,

2) $OSNRN : (NRN)_2 : NRNSO + 4\,R^1NHOH$ weiter nach B.

Jedoch konnten derartige Azokörper bis jetzt nicht beobachtet werden, so dass man die Trisazokette als für diesen Fall längste zulässige Reihe ansehen muss. Das gegen Wasser sehr unbeständige Thionyl-o-azo-p-amidotoluol schliesst sich in seinem Verhalten gegen Hydroxylamin den m-Thionyldiaminen völlig an (cf. Experimenteller Teil).

In allen übrigen Fällen, bei denen die Michaelissche Azobildung eintrat, ist die Einwirkung derartig spontan und charakteristisch, dass man diese Reaktion zum Nachweis beider Körperklassen anwenden kann. Es konnten im Verlauf der Untersuchungen komplicierte Azokörper erhalten werden, wie sie sonst wohl nicht so leicht zu erhalten sind.

Die Vorstellung, nach welcher man sich die Azoverbindungen durch Ersatz eines Wasserstoff-Atoms der dem Thionylamin zu Grunde liegenden Mutterverbindung durch die Azoalphyl - Gruppe —N : NR entstanden denken kann, wurde bei der Benennung benutzt.

Die bei diesen Reaktionen als Nebenprodukte erhaltenen Gemische sulfaminsaurer Salze waren mit einer Ausnahme schwarz bis grau-gelb gefärbt und nicht zu reinigen. Die Färbung erklärt sich wohl dadurch, dass sich immer kleine Mengen Amin durch Zersetzung des Thionylamins bilden. Diese hier in Frage kommenden Amine haben aber, mit geringer Ausnahme, stark färbenden Charakter und sind in kaltem Benzol nicht leicht löslich, so dass sie mit dem Salzgemisch ausfielen.

Auch geringe Mengen Azoxyverbindungen waren stets als Nebenprodukte zu beobachten; durch ihre leichte Löslichkeit in verdünntem Alkohol oder Äther jedoch leicht zu entfernen.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von β-Phenyl- und β-Tolylhydroxylamin auf

I. Das Thionyl-o-anisidin.

Die Thionylverbindung wurde nach den Angaben von A. Michaelis[1]) dargestellt und in reichlicher Ausbeute gewonnen.

Zwei Moleküle dieses Körpers wurden nach den in der Einleitung wiedergegebenen Reaktionsgleichungen auf vier Moleküle des Hydroxylamins berechnet.

Es wurden daher auf je 1 g des Thionyl-o-anisidins je 1,29 g Phenylhydroxylamin (oder 1,45 g Tolylhydroxylamin) in Lösung langsam hinzugebracht. Um die Nebenbildung von Azoxyverbindungen möglichst zu vermeiden, wurden in allen Fällen, auch bei Gegenwart sehr beständiger Thionylverbindungen, immer völlig wasserfreie Lösungsmittel (cf. Einleitung S. 13) und gut getrocknete Kolben verwendet.

Das Phenylhydroxylamin[2]) wirkt auf das Thionyl-o-anisidin unter derartig heftiger Wärmeentwickelung ein, dass es zweckmässig ist, beide Körper durch viel Lösungsflüssigkeit zu verdünnen, da bei starker Erwärmung die Bildung von Azoxykörpern begünstigt

[1]) Annalen, 247.
[2]) Wohl, Ber. 27, 1432.

wird. Das in einem mit Stopfen und Chlorcalciumrohr versehenen Kolben sich befindende Reaktionsgemisch trübte sich sofort und hatte nach kurzer Zeit in reichlicher Menge einen tiefschwarzen, etwas verharzten Niederschlag abgeschieden. Nach etwa drei Stunden war die Einwirkung beendet, und die Flüssigkeit war tiefdunkelrot und klar geworden. Es wurde filtriert und das Filtrat (Benzol oder Äther) im Vakuum abgedampft. Der Rückstand dieses Filtrates, ein schwarzer Brei, wurde, da er nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure versetzt und der Dampfdestillation unterworfen. Hierbei ging schnell ein rotes Öl über, welches teils in der Vorlage sich in grossen Tropfen ansammelte, teils im Destillationswasser suspendiert blieb.

Das Destillat wurde nun mit Äther ausgeschüttelt, dieser mit kohlensaurem Kali getrocknet und dann abdestilliert. Nach dem Verdunsten der roten ätherischen Lösung blieb ein tiefrotes, klares und bewegliches Öl zurück, welches durch Absaugen im Exsikkator von den letzten Spuren des Äthers und der Feuchtigkeit befreit wurde. Nach mehrstündigem Stehen im evakuierten Exsikkator hatten sich aus diesem Öle eine kleine Menge Krystalle abgeschieden, von welchen es durch Absaugen getrennt wurde. Da ein Teil des öligen Körpers durch das Filter absorbiert wurde und so verloren ging, so wurde diese Trennung (durch Absaugen) so vorgenommen, dass der Platinkonus über das Filter vorsichtig gedrückt wurde. Nach längerem Absaugen waren in ihm nur noch die ausgeschiedenen Krystalle zu bemerken, so dass er mit diesen Krystallen entfernt werden konnte. Die im Filter haftende Azoverbindung konnte dann leicht mit Äther herausgelöst werden. Nachdem sich aus dem roten Öl, nach mehrtägigem Aufenthalt im evakuierten Exsikkator

nichts Festes ausgeschieden hatte, konnte es als analysenrein angesehen werden.

Die oben erwähnten, aus der roten Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle, welche anfangs durch anhaftende Azoverbindung rot gefärbt erschienen, erwiesen sich nach mehrfachem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol als das blassgelbe, bei 36 ° C. schmelzende Azoxybenzol, auf dessen, sowie der homologen Azoxyverbindungen alle Azoreaktionen stets begleitendes Erscheinen bereits im theoretischen Teil hingewiesen worden ist.

Die Eigenschaften der roten, öligen Verbindung machten ohne Weiteres die Bildung eines Azokörpers nach Gesetz A oder C unwahrscheinlich, und die Erfahrung, „dass die gemischten Azoverbindungen häufig dunkelrote, mit Wasserdampf übertreibbare Flüssigkeiten seien“ (nach A. Michaelis und K. Petow), legte auch hier die Annahme einer gemischten Azoverbindung nahe.

Es konnte sich in diesem Falle dann nur um das Benzol-azo-o-anisol handeln: eine Vermutung, welche durch Analyse und das Verhalten des Körpers sich als richtig erwies.

Die Substanz verbrannte etwas schwer und unregelmässig, und wurde daher im Kupferschiffchen, mit Kupferoxyd innig gemengt, analysiert. Die Kohlenwasserstoff- und Stickstoffbestimmungen ergaben folgende Resultate.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1602 g Substanz ergaben 0,4308 g CO_2 = 0,11748 g C und 0,0842 g H_2O = 0,0093765 g H.

II. 0,1406 g Substanz lieferten 0,3787 g CO_2 = 0,103272 g C und 0,0734 g H_2O = 0,008174 g H.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 73,58 %	73,33 %	73,45 %.
H = 5,66 %	5,85 %	5,81 %.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1238 g Substanz gaben bei 768,5 mm Barometerstand und 17° C. 13,9 ccm Stickstoff = 0,0163 g N.

II. 0,1195 g Substanz lieferten bei 753 mm B. und 16° C 13,6 ccm Stickstoff = 0,0157 g N.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{13}H_{12}ON_2$	I.	II.
N = 13,207 %	13,17 %	13,14 %.

Das Benzolazo-o-anisol, der Methyläther des o-Oxyazobenzols, dem gemäss seiner Entstehung die Konstitution

$$C_6H_4{}^{2}OCH_3{}^{1}N : NC_6H_5$$

zukommt, ist ein tiefrotes, leichtflüssiges Öl, welches unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform, weniger leicht löslich in Petroläther ist. Beim Abkühlen auf −10° C. und Reiben mit einem Glasstabe gesteht es zu einer orangeroten Masse, welche bei wenigen Grad über Null wieder zerfliesst.

Sie ist isomer mit dem Methyläther des p-Oxyazobenzols, $C_6H_5N = NC_6H_4OCH_3$, welcher von Scichilone[1]) aus p-Oxyazobenzol, Jodmethyl und Kali dargestellt worden ist und braungelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 53,5°—54° C. bildet.

Die Ausbeute an Benzolazo-o-anisol betrug ungefähr 20 % des angewandten Thionylamins.

Das p-Tolylhydroxylamin[2]) reagierte unter denselben Versuchsbedingungen in analoger Weise mit dem Thionyl-o-anisidin, wie das Phenylhydroxylamin, nur wurde es, wegen seiner Schwerlöslichkeit in Benzol, in Chloroformlösung angewendet und zeigte, wie aus der Intensität der Reaktionswärme zu ersehen war, unter allen Tolylhydroxylaminen die

[1]) Beilstein, 4, 1408. Gazz, Chim. 12, 110.
[2]) Ber. 28, 1221.

höchste Einwirkungsfähigkeit; eine Erscheinung, die sich bei allen analogen Versuchen zeigte.

Nach dem Verdunsten der vom schwarzen Niederschlage filtrierten dunkelroten Benzollösung blieb auch hier wiederum ein nicht krystallisierbares öliges Gemenge zurück, aus welchem in der bei der Einwirkung des Phenylhydroxylamins beschriebenen Art und Weise durch Wasserdampf leicht ein dunkelrotes Öl übergetrieben wurde. Dasselbe wurde nach der üblichen Methode durch Ausschütteln mit Äther isoliert.

Es konnte sich, wie in der Einleitung ausgeführt wurde, ganz besonders bei den Einwirkungen der Tolylhydroxylamine auf das Thionyl-o-anisidin um die Entstehung von Azotoluolen nach Bildungsgesetz A, oder aber auch von gemischten Azokörpern nach B handeln. Die erstere Körperklasse ist wohl auch hier wiederum angesichts der flüssigen Beschaffenheit der p-Tolyl- und, wie gleich im voraus bemerkt werden soll, auch der m- und o-Tolylverbindungen ausgeschlossen. Es war also die Anwesenheit gemischter Azokörper anzunehmen. Im vorliegenden Falle konnte es sich daher um das p-Tolylazo-o-anisol handeln; eine Annahme, welche durch die Analyse bestätigt wurde. Die Verbrennung muss auch hier in Kupferschiffchen ausgeführt werden, da im Spitzgläschen die Substanz nicht völlig zu verbrennen scheint.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Es ergaben 0,1311 g Substanz 0,3567 g CO_2 = 0,09727 g C und 0,0757 gr H_2O = 0,00843 g H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,34 %	74,19 %.
H = 6,19 %	6,43 %.

Stickstoffbestimmung:

Aus 0,1523 g Substanz wurden bei 765,5 mm Druck und einer Temperatur von 12° C. 16 ccm Stickstoff = 0,01912 g N erhalten.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,39 %.	12,55 %.

Das p-Tolylazo-o-anisol verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Benzol-azo-o-anisol. Gemäss seiner Entstehung kommt ihm die Formel

$$C_6H_4{}^{2}OCH_3{}^{1}N:N{}^{1}C_6H_4{}^{4}CH_3 (C_{14}H_{14}ON_2)$$

zu. Es ist isomer mit den Azoxytoluolen und kann aufgefasst werden als der Methyläther des Orthooxybenzol-azo-p-toluols. Beim Reiben in einer Glasschale auf Eis erstarrte es zu einem orangeroten Krystallbrei, der zwischen 7° und 9° C. zu der klaren roten Flüssigkeit zurückschmolz. Geringe Mengen von p-Azoxytoluol (Sm.-P. 70° C.), die sich nebenher gebildet hatten, wurden auf die beim Benzolazoanisol geschilderte Weise entfernt.

Das Orthotolylhydroxylamin wirkt auf das Thionylamin in ganz derselben Weise ein, wie die beiden vorhergehenden Hydroxylamine.

Der mit Wasserdampf übergetriebene, durch Äther isolierte Körper bildet gleichfalls ein dunkelrotes, klares Öl, das, auf Kältemischung gestellt, erstarrt, beim Steigen des Thermometers über 0° aber sofort wieder zerfliesst. Es wurde folgender Gehalt an Stickstoff gefunden.

Stickstoffbestimmung:

0,1278 g Substanz gaben bei 749 mm Barometerstand und 10° C. 13,5 ccm Stickstoff = 0,01593 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,39 %	12,46 %.

In dieser Verbindung liegt also das Orthotolylazo-o-anisol vor.

$$C_6H_4{}^{2}OCH_3{}^{1}N : N{}^{1}C_6H_4{}^{2}CH_3.$$

Mit m-Tolylhydroxylamin endlich und Thionylorthoanisidin entsteht gleichfalls in Benzollösung ein durch Wasserdampf übertreibbares Öl, welches sich in Äther etwas weniger leicht löst. Es ist klar und burgunderrot, erstarrt bei -10° C. und ist bei $+3^{\circ}$ C. wieder völlig geschmolzen und klarflüssig geworden. Durch die Stickstoffbestimmung wurde seine nach der Bildungsweise anzunehmende Konstitution als Metatolylazo-o-anisol:

$$C_6H_4{}^{2}OCH_3{}^{1}N = N{}^{1}C_6H_4{}^{3}CH_3$$

bestätigt.

Analyse:

Es wurde erhalten aus 0,1612 g Substanz 17 ccm Stickstoff = 0,01998 g N bei 756 mm Barometerstand und 13° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,39 %.	12,39 %.

Die gemischten Azoverbindungen dieser Gruppe sind leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren; sie sublimieren mit rotem Dampf zum geringen Teil unzersetzt, verpuffen sonst unter Feuererscheinung bei etwas schnellerem Erhitzen. Durch Destillation mit Wasserdampf waren sie jedoch völlig analysenrein zu erhalten. Die meiste Tendenz zum Festwerden zeigte die p-Tolylverbindung. Diese erstarrte schon leicht auf Eis, während die anderen drei Azokörper zum Erstarren mehr oder weniger lange Zeit auf einer Kältemischung stehen und gerieben werden mussten. Es zeigte sich hier die im Verlaufe dieser Versuche sehr oft beobachtete Erscheinung, dass

immer die p-Tolylverbindung den höchsten Schmelzpunkt besitzt.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Hydroxylamine, mit Ausnahme von m-Tolylhydroxylamin, unter wasserfreiem Petroläther bei Gegenwart von etwas Pottasche sich eine unbeschränkt lange Zeit aufbewahren lassen, ohne dass eine merkliche Zersetzung einträte. Da das Metatolylhydroxylamin infolge seiner leichten Zersetzlichkeit und oft schwierigen Krystallisationsfähigkeit, sowie des Preises des Metanitrotoluols wegen ein teures Präparat werden kann, so will ich hier eine etwas modificierte Darstellungsweise erwähnen, nach welcher dieser Körper in verhältnismässig guter Ausbeute und sofort krystallisierend erhalten werden konnte. Es werden 20 g m-Nitrotoluol in 62 ccm 95procentigem Alkohol gelöst, darauf 33 g Wasser und 2 g Chlorcalcium zugesetzt. Zu dieser Lösung werden dann innerhalb 20 Minuten 30 g Zinkstaub in kleinen Portionen zugethan und dann noch 8 Minuten gekocht. Nach dem Abdampfen des Alkohols scheidet sich das Hxdroxylamin entweder selbst aus der erkaltenden Lösung krystallinisch ab oder es kann durch Zusatz und Verrühren mit Petroläther zum Abscheiden gebracht werden. Da sich dieses Hydroxylamin leichter in Petroläther löst als die drei anderen, so empfiehlt es sich, den Waschäther im Vakuum zu verdunsten. Man kann so noch eine kleine Menge des Hydroxylamins erhalten.

Der sich bei den Einwirkungen der Hydroxylamine auf das Thionyl-o-anisidin bildende Niederschlag, dem in den analogen Fällen der Untersuchungen von A. Michaelis und K. Petow das Gemisch sulfaminsaurer Salze entspricht, war eine tintenschwarze, körnige Masse, welche bei der qualitativen Prüfung sich stark schwefelhaltig zeigte (Reaktion mit Bleiacetat und Essigsäure). Es gelang

weder durch Waschen mit Petroläther oder Benzol, noch durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Äther ihn rein zu erhalten. Bei mehrfacher Anwendung letzteren Verfahrens blieb unter starkem Substanzverlust eine geringe Menge des Salzes als dunkelblaue Masse zurück. Der Körper wurde nicht weiter untersucht.

II. Das Thionyl-p-phenetidin.

Die Thionylverbindung wurde nach dem Verfahren von A. Michaelis[1]) und seinen Schülern dargestellt.

Beim Zusammentreten dieses Thionylamins (ein Molekül) mit Phenylhydroxylamin (zwei Moleküle) in Benzollösung traten die gleichen Reaktionserscheinungen wie beim Thionylanisidin auf. Nur ging die Einwirkung weniger rasch von statten und musste durch geringe Wärmezufuhr (Hineinstellen des Kolbens in lauwarmes Wasser) unterstützt werden. Nach ziemlich langem Stehen hatte sich die Flüssigkeit rot gefärbt und am Boden des Kolbens eine gelblich-weisse Krystallmasse sich abgesetzt. Beim Verdampfen des Benzols blieb eine Masse zurück, in welche, da sie nicht krystallisieren wollte, Wasserdampf eingeleitet wurde. Es ging hierbei schnell und in guter Ausbeute ein rotes Öl über, welches schon im Kühlrohr erstarrte und, mit Äther ausgeschüttelt und umkrystallisiert, in orangeroten, glänzenden, rosettenförmig gruppierten Nadeln sich abschied. Von etwa anhängendem Azoxybenzol wurde diese Verbindung durch mehrmalige Krystallisation aus verdünntem Alkohol, in dem sie mässig leicht löslich ist, befreit.

---

[1]) Annalen 274, 246.

Die Analyse ergab, dass es sich hier wiederum um eine gemischte Azoverbindung, das Benzol-azo-p-phenetol, handelte.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Es wurde gewonnen aus 0,194 g Substanz 0,5282 g CO_2 = 0,1440 g C und 0,1079 g H_2O = 0,012016 g H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,34 %	74,23 %.
H = 6,19 %	6,19 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1142 g Substanz erzeugen bei 757 mm Barometerstand und 17 ° C. 12,5 ccm Stickstoff = 0,014348 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 12,39 %	12,55 %.

Das Benzolazo-p-phenetol

$$C_6H_4(\overset{1}{O}C_2H_5)\overset{4}{N}:NC_6H_5(C_{14}H_{14}ON_2)$$

ist isomer den Tolylazoanisolen. Es ist bereits dargestellt worden, so z. B. von B. Jacobson und W. Fischer[1]) durch Einwirkung von Natrium und Jodäthyl auf Oxyazobenzol in Alkohol. Meine Verbindung schmilzt zwischen 78 ° und 79 ° C., während die Azoverbindung nach Jacobson zwischen 77 ° und 78 ° C. schmilzt; sie zeigte auch sonst dieselben Eigenschaften wie der in der Litteratur beschriebene Körper.

Der gelbweisse krystallinische Niederschlag, welcher sich bei der Bildung dieses Azokörpers abgeschieden hatte, wurde beim Waschen mit wasserfreiem Äther rein weiss. Nach Analogie des Michaelis'schen Bildungsgesetzes (B) für gemischte Azokörper musste er, korrespondierend mit der gemischten Azoverbindung $C_6H_4OC_2H_5N:NC_6H_5$, aus

[1]) Ber. 25, 994.

einem Molekül phenylsulfaminsaurem Anilin und einem Molekül phenoxäthylsulfaminsaurem Anilin bestehen.

Ersteres Salz verlangt 12,03 % Schwefel, letzteres, $C_6H_4OC_2H_5NHSO_3NH_3C_6H_5$, 10,32 % Schwefel. Gefunden wurden 11,05 % Schwefel.

Schwefelbestimmung:

0,1157 g Substanz ergaben 0,093 g $BaSO_4$ = 0,012782 g Schwefel = 11,05 % S.

Das Salz verhält sich gegen Lösungsmittel etc., wie die bereits von A. Michaelis und K. Petow beschriebenen Salze. Es sintert beim Erhitzen bei 185° C. zusammen und schmilzt unter Zersetzung bei 275°—277° C. Beim längeren Aufbewahren färbt es sich bläulich.

Das Paratolylhydroxylamin wirkt in Chloroformlösung auf das Thionylphenetidin gleichfalls nur langsam ein, sodass die Reaktion wiederum durch Hineinstellen des Kolbens in warmes Wasser unterstützt werden musste. Nach ziemlich langer Zeit hatte sich auch hier die Flüssigkeit rot gefärbt, während das abgeschiedene Salz gelb und verharzt erschien. Bei der Einwirkung dieser beiden Verbindungen auf einander war gleichfalls, der Ähnlichkeit der beiderseitigen Radikale wegen, ein Bildungsverlauf nach A oder B zu erwarten (s. Einleitung). Der nach B mögliche gemischte Azokörper, das p-Tolylazophenetol, ist nun bereits dargestellt[1]) und stimmte mit dem vorliegenden nach Michaelis dargestellten in jeder Beziehung überein; beide schmelzen bei 122° C. und krystallisieren in goldenen Blättchen. Da dieser Azokörper sich nicht mit Wasserdampf übertreiben liess, so wurde er vermöge seiner geringeren Löslichkeit in kaltem Alkohol von der Azoxyverbindung und anderen Verunreinigungen

[1]) Ber. 23. 3258.

getrennt. Da die Löslichkeitsverschiedenheit zwischen Azoxytoluol und p-Tolylazophenetol nicht sehr gross ist, so erleidet man bei dieser Trennung starke Einbusse an Azoverbindung.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel

$$C_{15}H_{16}ON_2(C_6H_4{}^{1}OC_2H_5{}^{4}N : N{}^{4}C_6H_4{}^{1}OCH_3).$$

0,209 g Substanz gaben bei 12 ° C. und 761 mm Barometerstand 20,5 ccm Stickstoff = 0,024368 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,66 %	11,65 %.

Da auch die übrigen Tolylazophenetole bereits dargestellt[1]) und in guter Ausbeute erhalten wurden, so wurde der Einwirkungsversuch nicht weiter ausgedehnt.

Das bei dieser Reaktion entstehende Gemisch sulfaminsaurer Salze war braun und konnte nicht krystallinisch erhalten werden.

III. Das Thionylamidoazobenzol.

Diese Thionylverbindung, dargestellt nach Michaelis[2]) und seinen Schülern, wurde in fast quantitativer Ausbeute in sehr schönen Krystallen erhalten. Bei der Umsetzung des Phenylhydroxylamins (vier Moleküle) mit dem Thionylamin (zwei Moleküle) in wasserfreier Benzollösung erwärmt sich die durch das gelöste Thionylamin dunkel violett gefärbte Flüssigkeit sofort und sehr stark, wobei sich ein dunkelbrauner Niederschlag in reichlicher Menge abscheidet.

Es ist gut, bei dieser Reaktion einen Überschuss an Lösungsflüssigkeit zu nehmen, da sonst der sich ergiebig bildende, in z. B. Benzol nicht sehr leicht

[1]) Ber. 23, 3258 u. Beilstein 4, 1413.

[2]) Annalen 274. 251. (Eine vollständige Umsetzung konnte durch 72stündiges Kochen bewirkt werden.)

lösliche Azokörper nach beendigter Einwirkung ausgeschieden und vom Niederschlag des Salzgemenges eingehüllt wird. Beim Herauskochen des Körpers aus diesem Niederschlage mit Benzol etc. erhält man ihn dann immer von lästigen Verunreinigungen begleitet. Nach dem Verdunsten des Benzols blieb eine rote Masse zurück, welche, ein seltener Fall im Verlaufe dieser Untersuchungen, sich bereits ziemlich rein und ausgeprägt krystallinisch zeigte. Sie löste sich leicht in heissem Alkohol und krystallisierte beim Erkalten desselben unter prächtigem Flimmern in Nadeln aus, die sich fächerförmig anordneten.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhielt ich dann einen Körper, der auf Thon gepresst, eine orangerote, goldig glänzende, blättrige Masse bildete. Die Analyse zeigte, dass sich auch hier durch Ersatz der Thionylgruppe durch die Phenylimidogruppe eine Azoverbindung gebildet hatte.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Aus 0,141 g Substanz wurden erhalten 0,389 g CO_2 = 0,10608 g C. und 0,0636 g H_2O = 0,007083 g H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 75,52 %	75,23 %.
H = 4,89 %	5,02 %.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,12 g Substanz erzeugten bei 15° C. und 762 mm Barometerstand 20 ccm Stickstoff = 0,02349 g N.

II. 0,125 g Substanz förderten bei 13° C. und 766 mm B. 20.6 ccm Stickstoff = 0,02454 g N.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 19,58 %	19,56 %	19,64 %.

Dieser Azokörper, dem gemäss seiner Bildungsweise die Konstitution

$$C_6H_5N:NC_6H_4N:NC_6H_5(C_{18}H_{14}N_4)$$

zukommt, schmilzt zwischen 166,5° und 167° C.; er

ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkali; auch gegen konzentrierte Salzsäure ist er beständig. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit blutroter Farbe. Er ist wenig löslich in Petroläther, kaltem Alkohol, löslich in viel kochendem Äther, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimiert er unzersetzt unter Bildung eines gelbroten Dampfes, der sich beim Erkalten als rotes Pulver niederschlägt.

Derselbe Körper, in Chloroformlösung dargestellt, zeigt einen helleren Farbenton. Bei der Verbrennung, besonders der Kohlenwasserstoffbestimmung, muss, da diese Verbindung schnell im Rohr nach vorn sublimiert, äusserst vorsichtig verfahren werden.

Bei der Reduktion in saurer Lösung wird dieser Azokörper in Paraphenylendiamin, — nachgewiesen durch Schmelzpunkt 147 ° C. und die Bildung des blauen Farbstoffes bei der Oxydation durch Eisenchlorid bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff — und Anilin gespalten. Die Ausbeute betrug bei 10 g der Thionylverbindung circa 3 g Azoverbindung; also 30 % des angewandten Thionylamins.

Vorliegende Verbindung wurde bereits von Bamberger und Busdorf[1]) aus p-Phenylendiamin und Nitrosobenzol, und von Mills[2]) aus p-Amidoazobenzol und Nitrosobenzol dargestellt. Erstere nennen den Körper Diphenylazobenzol und geben den Schmelzpunkt bei 167°—168° C. an, letzterer bei 168°—169° C. Die Mitteilung des letzteren über die Schwerlöslich-

---

[1]) Ber. 29, 103.

[2]) Beilstein 4, 1370. Von Nietzki und Diesterweg wurde gleichfalls ein Azokörper von der Zusammensetzung $C_6H_5N = NC_6H_4N = NC_6H_5$ aus dem Amidodisazobenzol durch Ersatz der Amidogruppe gegen H erhalten. Dieser hat den Schmelzpunkt 98° C und löst sich in konzentrierter H_2SO_4 mit gelber Farbe; er ist sonst weiter nicht beschrieben (Ber. 21, 2145).

keit des Azokörpers in Benzol kann ich nicht bestätigen.

Das p-Tolylhydroxylamin wurde mit dem Thionylamidoazobenzol in Chloroform im üblichen Verhältnis (4:2) zusammengebracht und reagierte gleichfalls unter lebhafter Erwärmung. Die vom schwarzbraunen Niederschlage abfiltrierte rote Chloroformlösung hinterliess nach dem Verdunsten einen gelbroten krystallinischen Körper, der, in heissem Alkohol gelöst, sich beim Erkalten seiner Lösung in goldroten, glänzenden, sehr kleinen Blättchen unter lebhaft flimmernder Bewegung ausscheidet; beim langsamen Abkühlen hingegen in langen, federförmig angeordneten, bronceschimmernden, gelbroten Nadeln. Nach Analogie der vorhergehenden Azobildung war hier die homologe p-Tolylverbindung zu erwarten. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte dies.

Bestimmung des Stickstoffs.

0,1154 g Substanz entwickelten bei 14 ° C. und 765 mm Barometerstand 18 ccm Stickstoff = 0,02132 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,66 %	18,47 %.

Dieser Körper

$$C_6H_5N : NC_6H_4N : {}^{1}NC_6H_4{}^{4}CH_3(C_{19}H_{16}N_4),$$

würde als Phenylazo-p-tolylazobenzol zu bezeichnen sein. Er schmilzt bei 168,5 ° C. und besitzt in seinen Löslichkeitsverhältnissen grosse Ähnlichkeit mit dem Diphenylazobenzol. Auch er wurde in circa 30 % Ausbeute erhalten.

Das Orthotolylhydroxylamin setzt sich in Benzollösung in gleicher Weise, vielleicht etwas weniger energisch, mit dem Thionylamin um. Die zu erwartende isomere o-Tolylverbindung ist jedoch in allen Lösungsmitteln erheblich leichter löslich als die beiden vorhergehenden Verbindungen.

Aus Alkohol krystallisiert dieser Azokörper beim Einengen der Lösung in dachziegelförmig angeordneten, orangeroten Schuppen; beim raschen Abkühlen in ziegelroten, mikroskopisch kleinen Krystallen aus. Er schmilzt bei 104° C.

Stickstoffbestimmung:

Es wurden entwickelt aus 0,112 g Substanz bei 13 " C. und 769 mm Druck 17,4 ccm Stickstoff = 0,02081 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 18,66 %	18,58 %.

Die Verbindung wird als Phenylazo-o-tolylazobenzol zu bezeichnen sein.

$$C_6H_5N:NC_6H_4N:\overset{1}{N}C_6H_4\overset{2}{C}H_3(C_{19}H_{16}N_4).$$

Das sich zugleich bei diesen Reaktionen ausscheidende Gemenge sulfaminsaurer Salze war dunkelbraun gefärbt, verharzt und nicht zu reinigen.

Es ist interessant, dass das Amidoazobenzol in gleicher Weise wie es eine Thionylverbindung liefert, die sich unter der Klasse der Thionylverbindungen durch Ausbeute und Krystallisationsvermögen ganz besonders auszeichnet, auch in seinen Diazoderivaten eine ähnliche bevorzugte Stellung einzunehmen scheint. Dieses Diazoazobenzol ist bereits mehrfach dargestellt worden; zuerst von P. Griess[1]) und Kekulé[2]) in der üblichen Weise durch Natriumnitrit oder Einleiten von salpetriger Säure. Die Diazoazoverbindung lässt sich auch durch Diazotieren mit Amylnitrit in absolutem Alkohol in guter Ausbeute und wohlausgeprägten, sehr beständigen Krystallen erhalten. Die Diazotierung wurde nach der bekannten Gleichung $RNH_2 + NO_2C_5H_{11} + 1$ Mol. Säure vorgenommen, nur dass ein geringer Überschuss an

[1]) Ber. 17, 605; 13, 1838.

[2]) Kekulé, Chemie der Benzolderivate I, 208.

Säure und Amylnitrit angewendet wurde. Die beim Diazotieren üblichen Kautelen sind nicht nötig; die Umsetzung verläuft auch bei Zimmertemperatur ohne besondere Störung. Durch Versetzen mit Äther erhält man dann aus der tiefroten alkoholischen Lösung das betreffende Salz des Diazoazobenzols.

Das Chlorid wurde so erhalten in Form von orangegelben, glänzenden Nadeln; das Sulfat bildet braungelbe, lebhaft glänzende Krystalle, während das Nitrat in hellbraunen, glänzenden Blättchen erscheint. Diese Salze explodieren nicht durch Stoss oder Schlag — selbst das Nitrat nicht —, verpuffen aber explosionsartig bei der Berührung mit einem warmen Gegenstande, z. B. Kupferdraht.

Zur Analyse und Schmelzpunktbestimmung war ihre Zersetzlichkeit zu gross. Hervorragend beständig jedoch sind diese Diazoazobenzolsalze gegen Wasser. Längerer Aufenthalt in kaltem Wasser führt nur eine geringe Zersetzung herbei. Die rote Lösung z. B. des Chlorides in Wasser entwickelt nach mehrtägigem Stehen noch starke Mengen Stickstoff beim Kochen. Ja selbst bei einer einmal aufgekochten wässrigen Sulfatlösung konnte nach einem Tage beim wiederholten Kochen wiederum Stickstoffentwicklung beobachtet werden. Die Oxyverbindung, welche, gemäss den Diazogesetzen, aus diesen Salzen beim Kochen mit Wasser entstehen müsste, das Oxyazobenzol, liess sich nicht isolieren (z. B. durch Kochen mit Natronlauge); die schwarzen Niederschläge, die sich bei diesem Kochen abscheiden, scheinen Resultate einer tiefergehenden Zersetzung zu sein, wie das auch schon von Zincke und Lawson[1]) beim Diazoazotoluol bemerkt wurde.

Die Beständigkeit dieser Diazosalze gegen kaltes Wasser sollte zu einer quantitativen Stickstoff-

[1]) Ber. 19, 1453; 20, 1181.

bestimmung benutzt werden. Diese wurde in folgender Weise durchgeführt. Die Substanz wurde in einen kleinen Erlenmeyer-Kolben in Wasser, welches vorher zur Vertreibung der gelösten Luft aufgekocht, dann wieder abgekühlt und mit Kohlensäure gesättigt wurde, in einem kleinen Gläschen abgewogen, hineingestellt. Der Erlenmeyer-Kolben war einerseits mit dem Verbrennungsrohr, andrerseits mit dem Kohlensäureentwickler verbunden. Zwischen letzterem und jenem Kolben befand sich noch zur Abkühlung der Kohlensäure eine in Eis stehende, mit feuchten Thonstücken angefüllte Waschflasche. Das Verbrennungsrohr selbst wurde nur unter dem die reducierte Kupferspirale enthaltenden Teile erhitzt. Am freien Ende dieses Rohres befand sich in üblicher Weise der Stickstoffempfänger. Nachdem die Luft in dieser Anordnung durch das Kohlendioxyd verdrängt worden war, wurde das Wasser des Kolbens, welcher selbstverständlich in Eiswasser bis dahin gestanden hatte, zur Vertreibung von etwa noch verschluckter Luft kurz angewärmt, darauf nach einiger Zeit durch Schütteln die Substanz des Röhrchens ins Wasser gebracht und, je nach der Stärke des Stickstoffstromes, die Erwärmung unterbrochen oder fortgesetzt.

Befriedigende Resultate, — es hätten beim Diazoazobenzolsulfat 9,15 % Diazostickstoff gefunden werden müssen —, konnten nicht erzielt werden.

Diese Diazoazosalze wurden daher noch durch einige Derivate characterisiert.

Mit Bromwasser geben sie in wässriger Lösung in erheblicher Ausbeute das zugehörende Perbromid $C_6H_5N : NC_6H_4NBr \cdot NBr \cdot Br$.

Diese Verbindung wurde schon von Griess[1]) erhalten. Ich kann noch hinzufügen, dass sie zu-

[1]) Ber. 17, 605.

nächst in gelbroten Krystallen ausfällt, welche nach einiger Zeit braunrot sich färben und nach einigen Tagen sich völlig zersetzen. Das Perbromid ist unlöslich und beständig gegen kaltes Wasser, Petroläther, schwer löslich in Äther. Es kann durch vorsichtiges Erwärmen mit wenig Alkohol umkrystallisiert werden, und wurde so und durch Waschen mit Wasser und wenig Äther analysenrein erhalten. Das Salz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren etc. Es schwärzt sich unter Aufblähung bei 63° C. und schmilzt bei 128° C. zu einer dunkelroten Flüssigkeit; beim raschen Erhitzen verpufft es.

Brombestimmung:

0,1905 g Substanz gaben 0,238 g AgBr = 0,1013 g Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 53,45 %	53,17 %.

Mit wässrigem Ammoniak bildet das Perbromid das Diazoazobenzolimid, das in fast quantitativer Ausbeute ohne besondere Gas- oder Wärmeentwickelung sich abscheidet. Auch diese Verbindung ist bereits von Griess[1]) erhalten worden; eine besonders explosive Natur aber, wie sie von Griess beobachtet worden zu sein scheint, konnte ich nicht finden; es liessen sich sowohl der Schmelzpunkt bestimmen, als auch Stickstoffbestimmungen machen. Letztere allerdings mussten mit grosser Vorsicht in der Weise ausgeführt werden, dass die mit möglichst viel Kupferoxyd vermengte Substanz zunächst durch die Leitungswärme, welche von den entfernt brennenden Flammen vermittelst der eisernen Ofenrinne herübergeleitet wurde, angegriffen wurde. Hierbei entwickelte sich zuerst eine Menge Stickstoff immer etwas stürmisch, — es war das wohl der leichter abspaltbare Stickstoff des Diazorestes —; dann trat ein Stillstand

[1]) Ber. 17, 605.

in der Gasentwickelung ein, und der Rest des Stickstoffs entwickelte sich beim Verbrennen der Substanz mit freier Flamme.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1345 g Substanz entwickelten bei 761 mm B. und 10° C. 34,8 ccm N = 0,04173 g N.

II. 0,1206 g Substanz gaben bei 759 mm B. und 14° C. 31,9 ccm N = 0,03748 g N.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 31,39 %.	30,81 %	31,08 %.

Dieses Diazoazobenzolimid

$$C_6H_5N:NC_6H_4N\begin{matrix}\diagup N\\ \cdot\cdot\\ \diagdown N\end{matrix}$$

oder der Phenylazophenylester der Stickstoffwasserstoffsäure bildet hellgelbe, kleine Krystalle, die bei 112°—113° C. zu einer klaren roten Flüssigkeit schmelzen; beim raschen Erhitzen verpuffen sie heftig. Sie sind sehr leicht in Äther löslich, schwer in Alkohol, aus welchem sie umkrystallisiert werden konnten; auch Petroläther kann dazu angewandt werden. Der Körper ist ausserdem gegen kaltes Wasser und kalte verdünnte Säuren beständig; beim Aufbewahren zersetzt er sich nicht.

Aus dem Diazoazobenzolchlorid wurden ausserdem noch zu seiner Charakterisierung das Platin-, Gold- und Zinndoppelsalz dargestellt. Sie wurden durch Hinzugeben der betreffenden Lösungen zu der in Eiswasser stehenden, berechneten Menge Diazoazobenzolchlorid als krystallinischer Brei ausgefällt. Der Niederschlag wurde noch einige Zeit im Eiswasser unter Schütteln und Umrühren stehen gelassen, dann schnell filtriert und getrocknet.

Das Platindoppelsalz bildet ein gelbrotes Pulver vom Schmelzpunkt 137° C., welches schwer löslich in Äther, Benzol und Petroläther, etwas leichter in

Alkohol und fast unlöslich in Wasser ist. Mit letzterem wurde es so oft gewaschen, bis das Waschwasser nur noch schwach gefärbt war; nach scharfem Trocknen zeigte sich dann das Salz analysenrein.

Platinbestimmung:

Aus 0,1519 g Substanz wurden 0,036 g Platin erhalten.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 23,60 %	23,69 %.

$(C_6H_5N : NC_6H_4N : NCl)_2PtCl_4$; $C_{24}H_{18}N_8Cl_6Pt$.

Das Goldsalz bildet ein hellbraunes krystallinisches Pulver, welches bei 123°—124° C. unter teilweiser Verflüchtigung schmilzt und in Alkohol löslich, in Äther schwer und in Petroläther fast unlöslich ist; dieses Salz wurde ebenfalls mit Wasser ausgewaschen und, da es sich noch nicht als rein erwies, aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an beiden Salzen war fast quantitativ.

Goldbestimmung.

0,172 g Substanz gaben 0,0619 g Au.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 36,08 %	35,98 %.

$C_6H_5N : NC_6H_4N : NCl \cdot AuCl_3$; $C_{12}H_9N_4Cl_4Au$.

Das Zinndoppelsalz schmilzt bei 119,5° C.; es bildet braungelbe, kleine Krystalle, welche nicht leicht in Äther, mässig in Alkohol und fast nicht löslich in Benzol sind. In Wasser ist es leicht löslich und kann aus verdünnter Salzsäure oder wenig lauem Wasser umkrystallisiert werden. Das Zinn wurde als Zinnoxyd so bestimmt, dass zunächst die Substanz mit rauchender Salpetersäure zerstört und dann der Rückstand zweimal mit konzentrierter Salpetersäure im bedeckten Tiegel eingedampft wurde; das resultierende SnO_2 wurde zuletzt stark geglüht.

Zinnbestimmung:

Aus 0.2401 g Substanz wurden erhalten 0,0477 g SnO_2 = 0,0376 g Sn.

Berechnet:	Gefunden:
Sn = 15,84 %	15,66 %.

$(C_6H_5N : NC_6H_4N : NCl)_2SnCl_4$; $C_{24}H_{18}N_8Cl_6Sn$.

Wenn man das Diazoazobenzolchlorid in derselben Weise reducierte, welche man zur Darstellung des Phenylhydrazins aus Diazobenzolchlorid anwendet, so war zunächst ein Azoderivat des Phenylhydrazins zu erwarten oder auch, nach den Erfahrungen von Lawson und Zincke, ein der von diesen Chemikern aus den Diazosalzen des o-Amidoazotoluols dargestellten Verbindung

$$C_7H_6\begin{cases}N-N-H\ ^1)\\ |\quad\ |\\ N-NC_7H_7\end{cases}$$

ähnlicher Körper, oder auch drittens Aufspaltung der Diazoverbindung an der Stelle der doppelten Bindungen, wie jene es bei der Reduktion des p-Diazoazotoluols [2]) beobachtet hatten. Dieser letztere Fall nun trat auch bei der Reduktion des Diazoazobenzols ein. Der Körper wurde unter verschiedenen Bedingungen — mit Zinkstaub-Essigsäure, Zink verdünnter Salzsäure, Zinnchlorür und Salzsäure, in der Wärme oder Kälte, gelöst oder ungelöst — reduciert. Es war jedoch in allen Fällen neben Anilin nur p-Phenylendiamin zu beobachten. Letztere Base wurde in glänzenden, an der Luft sich bald rosa färbenden Blättchen erhalten, welche bei 146 ° C. schmolzen, mit Eisenchlorid und H_2S in saurer Lösung die Thioninreaktion gaben und folgenden Stickstoffgehalt aufwiesen.

---

[1]) Ber. 19. 1, 1454.
[2]) Ber. 20. 1, 1181.

Stickstoffbestimmung:

0,134 g Substanz liefern bei 753,5 mm B. und 15° C. 30 ccm Stickstoff = 0,03483 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 25,92 %	25,99 %.

IV. Die isomeren Thionylamidoazotoluole.

Das Amin wurde nach Nietzki[1]) aus o-Toluidin in Kochsalzlösung durch salpetrige Säure gewonnen; die Thionylverbindung nach A. Michaelis und Erdmann[2]) aus dem Chlorhydrat der Base. Beide Körper liessen sich in recht guter Ausbeute erhalten. Dieses Thionylamin, das Thionyl-p-azo-o-amidotoluol, wurde zunächst mit Hydroxylamin in Benzollösung in üblicher Weise zusammengebracht. Die Reaktion trat erst nach circa 10 Minuten ein und war nach circa 4 Stunden beendet. Aus der dunkelroten Benzollösung schied sich ein roter krystallinischer Körper fast rein beim Eindampfen ab. Er wurde aus heissem absolutem Alkohol, in dem er mit roter Färbung leicht löslich ist, umkrystallisiert und bildete so zu Kugeln vereinigte, braunrote Nädelchen, welche nach mehrfachem Umkrystallisieren und Abpressen auf Thonplatten eine verfilzte Masse orangegelber, bronceschimmernder Nadeln darstellen. Die Analyse bestätigte die Annahme, dass auch hier wiederum ein Azokörper nach der Michaelis'schen Azobildung sich durch Ersatz der Thionylgruppe durch die Phenylimidogruppe gebildet hatte.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Aus 0,204 g Substanz wurden erhalten 0,5705 g CO_2 = 0,1556 g C und 0,1127 g H_2O = 0,01255 g H.

---

[1]) Ber. 10, 662.
[2]) Ber. 28, 2195.

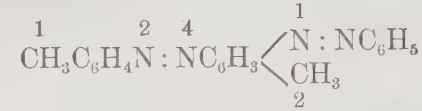
Berechnet:	Gefunden:
C = 76,43 %	76,27 %.
H = 5,73 %	6,15 %.

Stickstoffbestimmung:

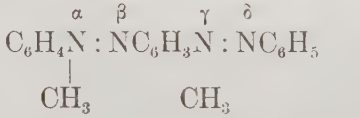
0,1155 g Substanz ergaben bei 752 mm B. und 21 ° C. 18,5 ccm Stickstoff = 0,020835 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,83 %	18,03 %.

Diesem Azokörper kommt gemäss seiner Bildungsweise die Konstitution



zu. ($C_{20}H_{18}N_4$). Man könnte ihn bezeichnen als o-Tolyl-p-azophenylimido-o-toluidin oder auch als p-Azo-o-phenylazotoluol; vielleicht auch als Di-ortho-α-γ-dimethyldiphenylazobenzol, indem man ihn sich so entstanden denkt, dass in das vorher beschriebene Diphenylazobenzol zwei Methyle eingetreten sind, und zwar das erste Methyl in Orthostellung zum ersten Stickstoff- (α), das zweite in Orthostellung zum dritten Stickstoffatom (γ).



Auch als ein Toluolderivat kann dieser Azokörper aufgefasst werden, in welchem zwei Wasserstoffatome durch eine o-Tolylazo- und eine Phenylazogruppe, welche zu einander in Parastellung stehen, ersetzt sind, während die Methylgruppe des Toluols zur Phenylazogruppe in Orthostellung steht, also als o-Tolyl-p-azophenyl-o-azotoluol.

Der Azokörper schmilzt zwischen 106 °—107 ° C., er ist leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, schwerer in Alkohol und Äther, unlöslich in kochendem Wasser. Er ist beständig gegen Alkali und

kochende verdünnte Säuren, auch konzentrierte Salzsäure. Konzentrierte Schwefel- oder Salpetersäure lösen ihn unter Blutrotfärbung. Die Verbindung sublimiert sehr leicht und muss daher mit Vorsicht verbrannt werden. Die Ausbeute betrug 30 % des Thionylamins.

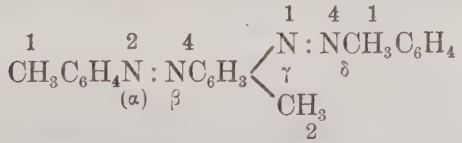
Das p-Tolylhydroxylamin wurde auf das Thionyl-p-azo-o-amidotoluol in Chloroformlösung in der bekannten Weise einwirken gelassen. Diese Reaktion geht etwas energischer vor sich als die eben besprochene. Nach dem Verdunsten der Lösung blieb ein in langen roten Nadeln krystallisierender Körper ziemlich frei von Beimengungen zurück. Aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisiert, bildet er lange, haarartige, orangerote, schön seidenglänzende und sehr leichte Nadeln, welche bei 120,5 °—121 ° C. schmolzen und lange im Zustande der Überschmelzung blieben. In wasserfreiem Äther ist die Verbindung leicht löslich, in Alkohol schwerer löslich als die vorhergehende. Die sonstigen Eigenschaften sind bei beiden gleich.

Stickstoffbestimmung:

0,1237 g Substanz entbinden bei 749 mm B. und 22 ° C. 19 ccm Stickstoff = 0,021204 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,04 %	17,14 %.

Diesem Azokörper kommt die Konstitution



$(C_{21}H_{20}N_4)$

zu. Man könnte ihn wieder unter anderem bezeichnen als ein o-Tolyl-p-azo-p-tolylimido-o-toluidin, oder auch als ein Diortho-α-γ-para-δ-trimethyldiphenylazobenzol.

Das Orthotolylhydroxylamin reagiert in analoger Weise mit dem Thionylamin. Der krystallinische Rückstand krystallisiert aus verdünntem Alkohol in orangegelben, büschelförmig angeordneten, glänzenden Nadeln aus, welche nach dem Abpressen eine blättrige Masse bilden. Diese Verbindung schmilzt bei 110° bis 110,5° C. und gleicht in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel völlig der Phenylimidoverbindung.

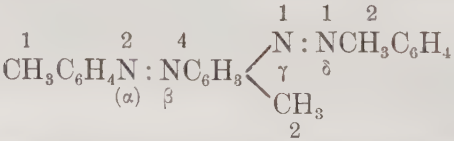
Stickstoffbestimmung:

I. Es producieren 0,1218 g Substanz bei 763 mm B. und 22° C. 18 ccm Stickstoff = 0,020473 g N, und

II. 0,1482 g Substanz bei 761 mm B. und 20° C. 22,1 ccm Stickstoff = 0,02532 g N.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 17,04 %	16,81 %	17,08 %.

Dieser Azokörper von der Zusammensetzung



könnte also als Triortho-α-γ-δ-trimethyldiphenylazobenzol angesehen werden.

Die sich bei diesen Reaktionen abscheidenden Gemische sulfaminsaurer Salze sind braungelb, zähfliessend und nicht zu reinigen.

Das Thionyl-p-azo-o-p-amidotoluol.

Das Amin wurde nach Nietzkis[1]) Angaben dargestellt unter Beobachtung der Mitteilung von A. Michaelis[2]), wonach die Reaktion zwischen dem Diazoamidotoluol und dem salzsauren o-Toluidin unter Eiskühlung eine gute, reine Ausbeute giebt. Die freie Base wurde durch mehrfaches Umkrystalli-

[1]) Ber. 10, 664.
[2]) Ber. 28, 2195.

sieren aus verdünntem Alkohol von etwa übriggebliebenem Toluidin gereinigt. Aus ihr liess sich nach der Michaelis'schen Methode zur Darstellung der Thionylverbindungen die Thionylverbindung in sehr guter Ausbeute gewinnen[1]).

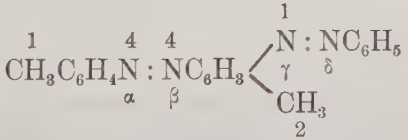
Auf Phenylhydroxylamin in Benzollösung wirkt diese Thionylamidoazoverbindung in etwas energischerer Weise ein, als die vorhergehende isomere Verbindung. Der beim Verdampfen des Benzols zurückbleibende rote, krystallinische Körper wurde in heissem, absolutem Alkohol gelöst, aus dem er beim Erkalten reichlich unter schönem Aufleuchten ausfällt. Die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem verdünnten Alkohol gereinigte Verbindung bildet sehr lange (bis zu 1 cm), glänzende, dunkelbraunrote Nadeln, welche bei 110,5 ° C. schmelzen.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2447 g des Körpers förderten 0,6836 g CO_2 = 0,1815 g C und 0,1304 g H_2O = 0,01452 g H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 76,43 %	76,29 %.
H = 5,73 %	5,93 %.

Diese Azoverbindung ist das Isomere der auf Seite 54 beschriebenen und besitzt folgende Konstitution:



sie könnte unter anderem wiederum bezeichnet werden als p_α-o_γ-Dimethyldiphenylazobenzol. Sie unterscheidet sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol von der isomeren Verbindung.

---

[1]) Ber. 28, 2195.

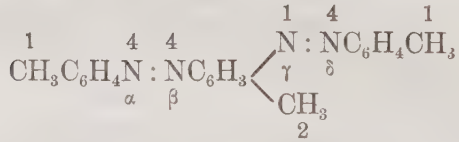
Auch das p-Tolylhydroxylamin reagiert mit dieser Thionylamidoazoverbindung etwas schneller als wie mit der vorhergehenden. Der entstehende Azokörper ist gleichfalls in absolutem Alkohol erheblich schwerer löslich als der vorher beschriebene isomere Körper. Er wurde durch Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel in mikroskopisch kleinen, rotbraunen Krystallen erhalten, welche bei 131° C. schmelzen und sich, zum Unterschied von den bis jetzt besprochenen Azoverbindungen, in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe lösen.

Stickstoffbestimmung:

0,1365 g Substanz brachten bei 748 mm B. und 27° C. 21,4 ccm Stickstoff = 0,023234 g N hervor.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,04 %	17,02 %.

Diese Azoverbindung von der Zusammensetzung



könnte als p_α-o_γ-p_δ-Trimethyldiphenylazobenzol angesprochen werden.

Die sulfaminsauren Salze waren nicht rein zu erhalten.

Das Thionyl-o-azo-p-amidotoluol.

Das Amin wurde nach Nölting und O. Witt[1]) dargestellt, die Thionylverbindung nach A. Michaelis[2]). Diese Thionylverbindung ist gegen feuchte Luft sehr unbeständig. Sie reagierte mit den Hydroxylaminen in gleicher Weise, wie dies in der Einleitung von den Thionyl-m-diaminen beschrieben worden ist;

[1]) Ber. 17, 78.
[2]) Ber. 28, 2200.

auch hinsichtlich der Handhabung des Versuchs kann auf das dort Gesagte hingewiesen werden. Es wurden also neben einem stark harzigen Niederschlage aus dem Filtrat immer nur das Azoamidotoluol (Sm.-P. 118° C.) und der betreffende Azoxykörper erhalten.

V. Das Thionylbenzolazo-α-naphtylamin.

Das salzsaure Benzolazo-α-naphtylamin wurde nach E. Bamberger und Schieffelin[1]) in quantitativer Ausbeute erhalten; die aus diesem salzsauren Salze erhaltene Base schmolz, wie auch A. Michaelis angiebt, bei 123° C.

Die Thionylverbindung lässt sich nach A. Michaelis und G. Erdmann[2]) sowohl aus der freien Base, als auch dem erhitzten Chlorhydrat leicht gewinnen.

Diese Thionylverbindung wirkt auf das Hydroxylamin in Benzollösung unter lebhafter Erwärmung ein. Aus der roten Benzollösung schied sich beim Verdunsten ein etwas verharztes Krystallgemenge ab, welches durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Alkohol und Äther und Pressen auf Thonplatten dunkelrote Krystalle mit gläuzenden Flächen lieferte, die bei 151° C. schmolzen und lange im Zustand der Ueberschmelzung verharrten.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2082 g Substanz gaben 0,5983 g CO_2 = 0,16316 g C und 0,08319 g H_2O = 0,009264 g H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 78,57 %	78,37 %.
H = 4,76 %	4,45 %.

[1]) Ber. 22, 1381.
[2]) Ber. 28, 2196.

Stickstoffbestimmung:

0,1072 g Substanz entwickeln bei 747 mm B. und 24 ° C. 16,3 ccm Stickstoff = 0,017956 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,66 %	16,75 %.

Diese Azoverbindung, welcher die Formel $C_6H_5N:NC_{10}H_6N:NC_6H_5(C_{22}H_{16}N_4)$ zukommt, ist als ein Diphenylazonaphtalin zu bezeichnen. Sie ist leicht in Benzol und Chloroform, mässig leicht in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther löslich; unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren und ist geruchlos. Man kann sie übrigens von Anfang an reiner erhalten, wenn man die Thionylverbindung gelöst langsam zur Hydroxylaminlösung tropfen lässt.

Ein dem Diphenylazonaphtalin isomerer Azokörper wurde von R. Nietzki und Diesterweg[1]) aus Diazoazobenzolchlorid und α-Naphtylamin, und Kochen des so erhaltenen Aminonaphtalindisazobenzols mit Natriumnitrit und Alkohol erhalten. Dieses Naphtalindisazobenzol hat die Zusammensetzung $C_6H_5N:NC_6H_4N:NC_{10}H_7$, bildet gelbbraune Blättchen vom Schmelzpunkt 143 ° C. und löst sich in konzentrierter H_2SO_4 mit grüner Farbe.

Das Orthotolylhydroxylamin reagiert gleichfalls mit dieser Thionylamidoazoverbindung energisch. Aus dem Rückstand des Benzolfiltrates wurde der Azokörper durch Kochen mit wasserfreiem Petroläther, aus welchem er beim Erkalten sofort auskrystallisiert, erhalten. Der so mehrfach umkrystallisierte Körper bildet braune, schöne, glänzende Blättchen, die bei 146 °—147 ° C. schmelzen und sich sonst wie die vorhergehende Azoverbindung verhalten. Beide Verbindungen sind sublimierbar und lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe. Dieser Azoverbindung kommt die Konstitution

[1]) Ber. 21, 2146.

$$C_6H_5N : N\overset{1}{C_{10}}H_6N : N\overset{2}{C_6}H_4CH_3$$
$$(C_{23}H_{18}N_4)$$

zu, sie ist also als Phenylazo-o-tolylazonaphtalin zu bezeichnen.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1381 g Substanz entwickeln bei 751 mm B. und 22° C. 20 ccm Stickstoff = 0,022382 g N.

II. 0,1704 g Substanz geben bei 749 mm B. und 24° C. 24,7 ccm Stickstoff = 0,02729 g N.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 16 %	16,199 %	16,015 %.

VI. Das Thionyl-α-naphtylazo-α-naphtylamin.

Die Amidoazoverbindung wurde nach den Angaben von A. Michaelis[1]) erhalten und zwar in beträchtlicher Ausbeute. Ihre Thionylverbindung wurde dargestellt nach A. Michaelis und G. Erdmann[2]), konnte aber nur in geringer Menge bekommen werden. Das o-Tolylhydroxylamin reagierte mit dieser Thionylverbindung in Benzollösung unter merkbarer Erwärmung. Aus dem Rückstand der Benzollösung liess sich durch Kochen mit Petroläther ein Körper isolieren, der beim Erkalten der Lösung in hellbraunen glänzenden Blättchen sich ausschied. Die reine Verbindung schmilzt bei 179° bis 180° C., ist sublimierbar und geruchlos. Sie ist leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Petroläther, unlöslich in kochendem Wasser, verdünnten Säuren; in konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit blaugrüner Farbe.

---

[1]) Ber. 28, 2198.

[2]) Ber. 28, 2199.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1474 g Substanz liefern 0,4366 g CO_2 = 0,11907 g C und 0,070535 g H_2O = 0,007855 g H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 81 %	80,77 %.
H = 5 %	5,33 %.

Stickstoffbestimmung:

0,1007 Substanz entwickeln bei 749 mm B. und 20° C. 12,3 ccm Stickstoff = 0,013865 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14 %	13,76 %.

Der Azokörper von der Formel

$$C_{10}H_7\alpha N : N\overset{1}{C_{10}}H_6\alpha N : N\overset{2}{C_6}H_4CH_3 (C_{27}H_{20}N_4)$$

würde als α-Naphtylazo-o-tolylazonaphtalin zu bezeichnen sein.

Die unter V. und VI. erhaltenen sulfaminsauren Salze waren und blieben schwarz bis schwarzbraun.

VII. Das Thionylbenzidin.

Das Phenylhydroxylamin (8 Moleküle) wirkt auf das Thionylbenzidin (2 Moleküle), dargestellt nach A. Michaelis und Buntrock[1]), energisch in Benzollösung ein. Unter spontaner Erwärmung trübt und rötet sich die Lösung; es scheidet sich ein gelbweisser Niederschlag ab, und in kurzer Zeit ist die Reaktion beendet. Die nach Abdestillieren des Benzols zurückbleibende dunkelrote krystallinische Masse wurde abgepresst und mehrmals aus siedendem absolutem Alkohol umkrystallisiert. Es wurde so ein Körper erhalten, der aus kleinen und sehr leichten, glänzenden, musivgoldartigen Blättchen bestand, die grosses Adhäsionsvermögen zeigten. Der so umkrystallisierte Körper war jedoch noch nicht völlig analysenrein; er wurde daher in einem Reagenzglas

[1]) Annalen 274, 262.

durch vorsichtiges Erhitzen bei geringem Luftzutritt sublimiert und das rote Sublimat nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Die nun reine Verbindung schmolz bei 228° C. und ihre Analyse bewies, dass auch hier sich eine gemischte Azoverbindung unter gleichem Verhalten beider Thionylgruppen gebildet hatte.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1406 g Substanz ergaben 0,4085 g CO_2 = 0,111398 g C und 0,066 g H_2O = 0,007349 g H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 79,55 %	79,23 %.
H = 4,97 %	5,21 %.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1625 g nicht sublimierte Substanz entwickelten bei 768 mm B. und 12° C. 20,5 ccm Stickstoff = 0,024596 g N.

II. Aus 0,1191 g sublimierter Substanz wurden bei 13° C. und 749,5 mm B. 16.2 ccm Stickstoff = 0,001848 g N. erhalten.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
N = 15,47 %	15,13 %	15,51 %.

Dieser Azokörper, dem die Zusammensetzung

$$C_6H_4N : NC_6H_5$$
$$|$$
$$C_6H_4N : NC_6H_5$$

zukommt, ist auch schon auf andere Weise von Bamberger und Büsdorf[1]) erhalten worden. Letztere nennen ihn Di-p-diphenylazodiphenyl und geben den Schmelzpunkt bei 226° C. an. Das Di-p-diphenylazodiphenyl ist in Äther, Petroläther, Alkohol sehr wenig löslich; in heissem Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten unter lebhaftem Flimmern abscheidet, ist es schwer, in Benzol und

[1]) Ber. 29, 103.

Chloroform leicht löslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird die Substanz unter Rotfärbung gelöst; gegen kochendes Wasser, heisse verdünnte Säuren und konzentrierte Salzsäure ist sie beständig. Die Verbrennungen müssen wegen der Sublimationsfähigkeit des Azokörpers recht vorsichtig gemacht werden.

Das Gemisch sulfaminsaurer Salze wurde beim Waschen mit wasserfreiem Benzol und Äther verhältnismässig weiss, wenn auch eine geringe Spur klebrigen Nebenproduktes nicht zu entfernen war. Nach der Bildungsgleichung B der Michaelis'schen Azosynthese würde in diesem Falle ein Gemisch von phenylsulfaminsaurem Anilin und dem Salz

$$C_6H_4NHSO_3NH_3C_6H_5$$
$$|$$
$$C_6H_4NHSO_3NH_3C_6H_5,$$

— p-Diphenylendisulfaminsaures Anilin — vorliegen.

Ersteres verlangt 12,03 % S, letzteres 12,07 % S. Es wurde gefunden 11,23 % S, 11,6 % und 12,27 % Schwefel.

I. 0,1598 g Substanz gaben 0,1305 g $BaSO_4$ = 0,017836 g S = 11,23 % S.

II. 0,1602 g Substanz lieferten 0,1352 g $BaSO_4$ = 0,01858 g S = 11,6 % S.

III. 0,1473 g Substanz lieferten 0,1316 g $BaSO_4$ = 0,018087 g S = 12,27 % S.

Das Salzgemisch, welches auch durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther bis zur weissgelben Tönung rein erhalten wurde, schwärzt sich bei 190 ° C. und verkohlt später, ohne zu schmelzen. Von Wasser wird es zersetzt.

Das p-Tolylhydroxylamin (8 Moleküle) reagiert mit dem Thionylbenzidin (2 Moleküle) in Chloroformlösung ebenfalls energisch. Der aus dieser Chloroformlösung gewonnene Azokörper ist in Alkohol und Äther noch schwerer löslich als die vorhergehende Verbindung. Er wurde daher mehr-

fach aus Benzol umkrystallisiert und schied sich beim Erkalten in sehr kleinen, goldig schimmernden Nadeln aus. Beim Einengen der Mutterlauge wurde noch ein kleiner Teil dieser Verbindung in bedeutend längeren Nadeln erhalten. Der Azokörper bildet nach dem Abpressen auf Thontellern eine glänzende, goldgelbe, blättrige Masse von gleichfalls grosser Adhäsion; er schmilzt bei 238° C.

Stickstoffbestimmung:

0,1207 g Substanz geben bei 747 mm B. und 15° C. 15 ccm Stickstoff = 0,017263 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,36 %	14,299 %

für die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_4N:\overset{4}{N}C_6H_4\overset{1}{C}H_3 \\ | \\ C_6H_4N:\underset{4}{N}C_6H_4\underset{1}{C}H_3 \end{matrix} \quad (C_{26}H_{22}N_4).$$

Der Azokörper ist also als Di-p-di-p-tolylazodiphenyl anzusehen.

Das gelbe Gemisch sulfaminsaurer Salze schwärzt sich bei 185° C. und schmilzt bei 275° C. zu einer schwarzen schaumigen Masse.

Schwefelbestimmung:

0,137 g $BaSO_4$ = 0,01883 g S sind in 0,1502 g Substanz enthalten.

Berechnet:	Gefunden:
S = 11,43 = 11,47 %	12,53 %.

Völlig rein konnte auch dieses Salz nicht erhalten werden.

Das m-Tolylhydroxylamin reagiert mit dem Thionyldiamin in Benzollösung gleichfalls energisch. Die resultierende Azoverbindung wurde aus heissem Alkohol umkrystallisiert und ist sowohl in diesem Lösungsmittel als auch in den übrigen bedeutend löslicher als die beiden vorhergehenden Körper. Sie

schmilzt bei 161 ° C. und bildet ziegelrote Blättchen, welche jene Adhäsion nicht zeigen.

Stickstoffbestimmung:

Aus 0,162 g Substanz wurden bei 12 ° C. und 762 mm B 19,7 ccm Stickstoff = 0,02345 g N erhalten.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,36 %	14,53 %.

Diese Verbindung

$$C_6H_4N : \overset{3}{N}C_6H_4\overset{1}{C}H_3$$
$$\vert$$
$$C_6H_4N : \overset{3}{N}C_6H_4\overset{1}{C}H_3$$

ist also das Di-p-di-m-tolylazodiphenyl.

Das gelbe Gemisch sulfaminsaurer Salze schwärzt sich bei 220 ° C. und schmilzt nicht unter 360 ° C.

Schwefelbestimmung:

0,264 g Substanz gaben 0,229 g $BaSO_4$ = 0,03157 g Schwefel = 11,96 % S.

Das o-Tolylhydroxylamin giebt mit dem Thionylbenzidin das entsprechende o-Tolylderivat. Diese Azoverbindung ähnelt in ihren Löslichkeitsverhältnissen völlig der eben beschriebenen m-Tolylverbindung. Sie schmilzt bei 168,5 ° C. und bildet rote, glänzende Blättchen.

Stickstoffbestimmung:

0,1100 g Substanz entwickeln bei 757 mm B. und 16 ° C. 13,5 ccm Stickstoff = 0,015677 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,36 %	14,25 %

für das Di-p-di-o-tolylazodiphenyl.

Das sulfaminsaure Salzgemisch war nicht zu reinigen.

Obgleich die konzentrierte Salpetersäure auf diese sulfaminsauren Salze oft schon in der Kälte mit unangenehmer Heftigkeit einwirkt, so zeigten sich doch zuweilen, selbst bei 48stündigem Erhitzen bis zu

250° C., noch Teile der Substanz im Bombenrohre; es wurde daher der Schwefel entweder durch Glühen mit Kalk im Sauerstoffstrom oder durch Erhitzen mit Brom im Bombenrohre bestimmt.

VIII. Das Thionyltolidin.

Die Thionylverbindung wurde nach A. Michaelis[1]) und seinen Schülern dargestellt; und zwar wurde eine bedeutend bessere Ausbeute durch Umsetzung kleiner Portionen des Tolidins mit der von A. Michaelis auf je 10 g des Amins angewandten Menge von 4 g Thionylchlorid, als durch Inangriffnahme einer grösseren Menge des Diamins mit der berechneten Menge Thionylchlorid erhalten.

Das Phenylhydroxylamin reagiert mit dem Thionyltolidin in gleicher Weise wie mit dem Thionylbenzidin. Aus der filtrierten roten Benzollösung schied sich beim Eindunsten immer noch etwas sulfaminsaures Salz aus, so dass der beim Eindunsten zurückbleibende Rückstand noch einmal mit Benzol gekocht werden musste. Aus dem Rückstand dieses zweiten Filtrates wurde dann, nach vorhergehendem Waschen mit kaltem verdünntem Alkohol, durch Kochen mit absolutem Alkohol ein beim Erkalten dieser Lösung in glänzenden, rotbraunen Blättchen krystallisierender Körper erhalten.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1109 g Substanz zeitigten 0,3247 g CO_2 = 0,088546 g C und 0,05998 g H_2O = 0,0066793 g H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 80 %	79,85 %.
H = 5,64 %	6,02 %.

Stickstoffbestimmung:

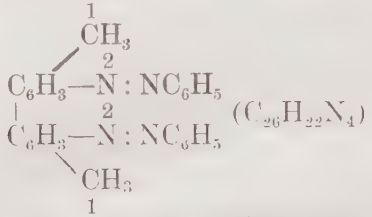
0,2721 g Substanz enthielten bei 751 mm Barometerstand und 21° C. 35,1 ccm Stickstoff = 0,039476 g N.

[1]) Annalen 274, 264.

Berechnet:	Gefunden:
N = 14,36 %	14,51 %.

Die beiden Thionylreste haben sich also hier in derselben Weise wie beim Thionylbenzidin umgesetzt.

Diese Verbindung



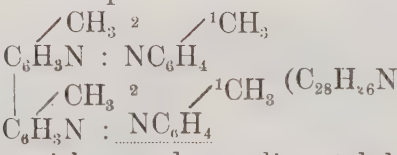
($C_{26}H_{22}N_4$)

ist isomer den p_2-Ditolylazodiphenylen und kann aufgefasst werden als ein im Benzidinteil zweifach methyliertes Diphenylazodiphenyl.

Der Azokörper wäre zu bezeichnen als p_2-Diphenylazodi-$o_2$methyldiphenyl; er schmilzt bei 138 ° C., ist leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol, und verhält sich sonst ganz wie seine Isomeren.

Das o-Tolylhydroxylamin reagiert in Benzollösung ebenfalls mit dem Thionyltolidin unter Bildung des entsprechenden Azokörpers. Dieser, aus Alkohol umkrystallisiert, bildet ziegelrotbraune Blättchen, welche bei 172 ° C. schmelzen und in ihrem Verhalten den beiden letzten p_2-Ditolylazodiphenylen gleichen.

Dieser Azokörper



($C_{28}H_{26}N_4$)

wäre zu bezeichnen als p_2-di-o_2-tolylazodimethyldiphenyl oder als symmetrisches Tetramethyl-p_2-diphenylazodiphenyl.

Stickstoffbestimmung.

0,1997 g Substanz entwickeln bei 22 ° C. und 753 mm B. 23,9 ccm Stickstoff = 0,026754 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,397 %	13,42 %.

Die bei diesen beiden Reaktionen nebenher entstandenen sulfaminsauren Salzgemenge blieben trotz wiederholter Reinigungsversuche unrein. Sie schmolzen noch nicht bei 360° C.

IX. Das Thionyl-p-naphtylendiamin.

Das p-Naphtylendiamin wurde nach A. Michaelis[1]) Angabe dargestellt, ebenso die Thionylverbindung. Das Phenylhydroxylamin wirkt auf diese Thionylverbindung energisch ein. Aus der roten Benzollösung krystallisierte beim Verdunsten ein durch Verunreinigungen dunkel gefärbter Körper aus, der, durch siedenden Petroläther herausgezogen, beim Erkalten in goldgelben, prächtig glänzenden Blättchen sich abschied. Diese Verbindung schmilzt bei 204° C., ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, Alkali, sehr schwer löslich in Petroläther, leichter in Alkohol und Äther; in konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit purpurroter Farbe.

Leider war die Ausbeute an diesem Körper der kleinen Menge von Thionyl-p-naphtylendiamin wegen, welche trotz vieler Versuche nur erhalten werden konnte, selbst so gering, dass das gewonnene Material nur zu einer Stickstoffbestimmung ausreichte. Das Resultat dieser Analyse legt die Vermutung nahe, dass vorliegender Azokörper in gleicher Reaktion entstanden ist, wie die von A. Michaelis[2]) und K. Petow aus Thionyl-p-phenylendiamin und Phenylhydroxylamin dargestellte Trisazoverbindung. Es könnte sich daher hier um eine analoge Trisazoverbindung handeln. Auch der hohe Schmelzpunkt, wie ihn gleichfalls die Michaelis'schen Trisazoverbindungen und von den ähnlich konstituierten p-Diphenylazodiphenylen besonders die ersten beiden

[1]) Ber. 28, 2203.
[2]) Ber. 31, 996.

(cf. Seite 63 u. ff.) zeigen, würde für die Annahme einer derartigen Verbindung sprechen. Nach dem im allgemeinen bei der Michaelis'schen Azosynthese vorherrschenden Bildungsgesetz B könnte hier in zweiter Linie der Körper erwartet werden, welcher aus Thionylbenzolazo-α-naphtylamin und Phenylhydroxylamin (s. Seite 59 und auch Einleitung) entsteht, das Diphenylazonaphtalin. Diese Azoverbindung jedoch charakterisierte sich als eine ganz andere.

Stickstoffbestimmung:

0,1281 g Substanz entwickelten bei 751 mm B. und 18° C. 13,9 ccm Stickstoff = 0,022023 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,16 %	17,19 %

für die Formel

$$C_6H_5N : NC_{10}H_6N$$
$$\vdots$$
$$C_6H_5N : NC_{10}H_6N$$

Das sich bei dieser Reaktion in minimaler Menge abscheidende sulfaminsaure Salzgemisch erschien grauweiss.

Das Verhalten des

X. Thionyl-m-phenylendiamins,

XI. Thionyl-m-toluilendiamins

und

XII. Thionylchrysoidins

ist bereits in der Einleitung besprochen worden.

Zum Schluss seien noch einige Versuche erwähnt, welche mit dem am Anfange dieser Abhandlung beschriebenen Benzolazo-o-anisol angestellt wurden.

Von Jacobson[1]) sind eine Reihe Untersuchungen mitgeteilt, welche das Verhalten der Azophenoläther gegen reduzierende Mittel erörtern. Es wird hierbei zunächst auf die Beobachtung hingewiesen, dass Hydrazoverbindungen mit ungleichen Hälften besonders zu einer halben Benzidinumlagerung neigen.

Die Azophenoläther nun, welche Jacobson[2]) zur Untersuchung heranzog, waren durchweg an einer Parastellung äthoxylierte, resp. an beiden Parastellungen besetzte Azokörper. Die halbseitige Umlagerung, welche die Hydrazoverbindungen dieser Verbindungen erlitten, wird je nach ihrer Art als Ortho- oder Parasemidinumlagerung bezeichnet, und ihre Ursache, bezw. Notwendigkeit des näheren auseinandergesetzt.

Es folgten nun nicht alle p. substituierten Azokörper ausschliesslich dem Gesetz dieser halbseitigen Umlagerungen. So konnte Fertsch[3]) aus p-Jodazo-benzol mit Zinnchlorür und Salzsäure eine Base erhalten, welche sich als das Joddiamidodiphenyl erwies.

Auf Grund dieser Erfahrungen wird nun der Satz aufgestellt, dass „für die Umlagerung der Hydrazokörper nicht nur die Stellung der Substituenten, sondern auch ihre Natur von bestimmendem Einfluss ist“[4]). Jene Beobachtungen veranlassten mich, auch das Verhalten des Benzol-azo-anisols, oder seiner Hydrazoverbindung, gegen die eine derartige Umlagerung verursachenden Agentien zu untersuchen. Es wurde so zuerst versucht, die Hydrazoverbindung dieser Azoverbindung darzustellen. Da ein derartiger Körper durch die üblichen Reduktions-

[1]) Ber. 26, 681 u. folg.
[2]) Annal. 287, S. 97 u. folg.
[3]) Ber. 26, 704.
[4]) Ber. 26, 705.

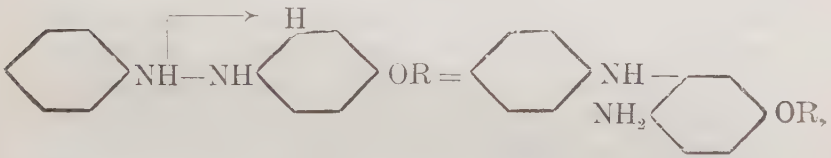
mittel (alkoholisches Schwefelammonium, Zinkstaub und alkoholisches Kali etc.) nicht in einer Form zu erhalten war, welche einwandsfreie Analysen ergab, so wurde nach der Jacobson'schen Methode die Umlagerung durch Reduktion des Azokörpers über die Hydrazoverbindung hinweg versucht. Diese Reduktionsmethode habe ich auch zur Übung an dem vorher genannten (S. 40), nach der Michaelis'schen Azosynthese dargestellten Benzol-azo-p-phenetol nach den Angaben Jacobson's[1]), der diesen Körper bei seinen Untersuchungen über die Bohn'sche Base reducierte, angewendet. Die sich hierbei bildenden Ortho- und Parasemidinverbindungen wurden benutzt, um durch persönliche Kenntnisnahme der sie charakterisierenden Reaktionserscheinungen, vor allem der Farbenerscheinungen, ein besseres vergleichendes Urteil über die Reaktion der bei der Reduktion des Benzol-azo-anisols zu erhaltenden Base zu haben.

Infolgedessen sollen hier die Jacobson'sche Reduktionsmethode und die hierbei vertretenen Ansichten, soweit sie Beziehung auf den vorliegenden Versuch haben, kurz berührt werden.

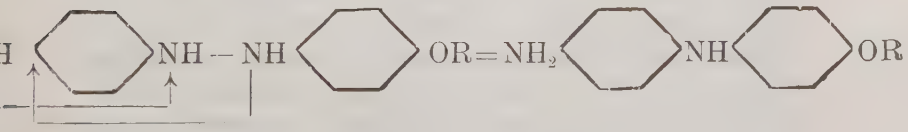
Das Reduktionsverfahren, welches unter der Bezeichnung „normale Reduktionsbedingungen"[2]) angewendet wurde, besteht darin, dass 10 g des Azophenoläthers, in 50 ccm Alkohol gelöst, allmählich in 160 g einer auf 70° C. erwärmten salzsauren Zinnchlorürlösung, welche auf 40 g krystallisierten Zinnchlorürs 100 ccm 38prozentige Salzsäure enthält, eingetragen wurden. In den meisten Fällen wurde zur Beendigung der Reaktion noch etwas gekocht. Jacobson beweist nun, dass sich bei dieser Reduktion der Azophenoläther durch über die

[1]) Ber. 25, 994 u. folg.
[2]) Annal. 287, S. 97 u. folg.

Hydrazobildung hinausgehende Umlagerungen Reduktionsprodukte bilden, welche als Ortho- oder Parasemidine bezeichnet wurden. Diese Semidine bildeten sich in verschiedenen Mengenverhältnissen neben den durch Spaltung der betreffenden Azoverbindungen entstehenden Aminen. Sie waren teils aus ihren Zinndoppelsalzen, teils durch Destillation des Rückstandes der aus der alkalischen Flüssigkeit erhaltenen ätherischen Lösung zu erhalten[1]), und konnten bei gleichzeitigem Auftreten durch Kochen mit wasserfreier Ameisensäure getrennt werden[1]). Diese Semidine sind, nach Jacobson, als Derivate des Ortho- oder Paraamidodiphenylamins aufzufassen. Bei der Orthosemidinbildung wird angenommen, dass ein zur Hydrazogruppe orthoständiges Wasserstoffatom des äthoxylhaltigen Kerns,



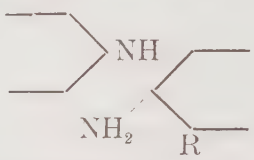
bei der Parasemidinbildung hingegen ein zur Hydrazogruppe paraständiges Wasserstoffatom des äthoxylfreien Kernes verwendet wird, um aus einer indifferenten Imidhälfte der Hydrazogruppe eine basische Amidogruppe zu bilden.



Es wurden von Jacobson ferner noch die beiden Bildungsgesetze hierbei ausgesprochen, dass „die Gegenwart eines zur Azo-Gruppe orthoständigen Methyls oder Äthoxyls im Molekül eines Azophenol-

[1]) Annal. 287, 142–146.

äthers eine Erschwerung der Orthosemidinbildung bedingt“ [1]) und dass „gegen das Zustandekommen des



Complexes ein Widerstand besteht [2]). Während nun z. B. bei der Reduktion des Benzol-azo-p-anisols [3]), das, wie oben erwähnt, von Suchilone dargestellt wurde, sowohl ein Ortho-, wie auch ein Parasemidin erhalten wurde, war es beim Benzol-azo-o-anisol, das ja beide Parawasserstoffatome zur Azogruppe unbesetzt hat, zunächst möglich, dass die eigentliche Benzidinumlagerung eintrat. Es war aber auch immerhin nicht ausgeschlossen, dass das zur Azogruppe, bezw. Hydrazogruppe orthoständige Methoxyl einer derartigen Umlagerung entgegenwirken, dass also dieser Hydrazokörper, als aus zwei ungleichen Teilen bestehend, die Semidinumlagerung vorziehen würde. Im letzteren Fall würde ein Parasemidin wahrscheinlicher sein als ein Orthosemidin. (cf. oben.)

Das Benzol-azo-o-anisol wurde nun unter den „normalen Reduktionsbedingungen“, und zwar, da es sich nach den Erfahrungen Jacobsons auf die Bildung des einen oder anderen Semidins von Einfluss erwies, ob der Azokörper unverdünnt oder in alkoholischer Lösung zugegeben wurde, sowohl in Alkohol gelöst als auch unmittelbar der Reduktion unterworfen. Die rote Farbe des Azokörpers verschwand sofort beim Eintropfen in die saure Flüssigkeit; und diese selbst färbte sich gegen das Ende der Reaktion gelblich. Nach kurzem Auf-

[1]) Annal. 287, 115.
[2]) Annal. 287, 117.
[3]) Ber. 29, 2680.

kochen des Reaktionsgemisches wurde der Alkohol verjagt und die gesamte Lösung eingeengt. Beim Erkalten schied sich aus der so behandelten Menge ein Zinndoppelsalz in mässiger Ausbeute in weissen Krystallen aus. Dieses wurde abfiltriert und das Filtrat vorsichtig mit kleinen Mengen Wassers versetzt. Nachdem sich aus diesem Filtrat, auch nach längerem Stehen, nichts weiter ausgeschieden hatte, wurde es mit Alkali behandelt, und die alkalische Flüssigkeit darauf mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der mit Kaliumkarbonat getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb eine stark basisch riechende, ölige Flüssigkeit, welche destilliert wurde. Die unter vermindertem Druck vorgenommene Destillation zeitigte bei 20 mm Druck zunächst eine erhebliche Menge einer zwischen 85° und 140° C. übergehenden Flüssigkeit, worauf bei 200° C. eine zähe, sirupöse Masse überging, welche nicht fest wurde. Diese Masse sowohl, als der Rückstand im Destillierkolben wurden daher mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, und das sich hierbei bildende grauweisse Pulver wiederum mit Alkali zersetzt und mit Äther ausgeschüttelt; es hinterblieb ein korniges, rein weisses Pulver vom Schmelzpunkt 87° C.

Das zwischen 85° und 140° C. übergehende Gemisch konnte, unter Anlehnung an analoge, von Jacobson mitgeteilte Fälle, als das Gemenge der Spaltungsbasen angesehen werden. In der That zeigte die zwischen 85° und 110° C. siedende Flüssigkeit die Anilinreaktionen, — Violettfärbung durch Chlorkalklösung, Rot- und Blaufärbung durch Schwefelsäure und Kaliumbichromatlösung —, in hohem Masse. Eine Menge des zwischen 93°—95° C. übergehenden Destillates lieferte beim Kochen mit Eisessig das bei 113° C. schmelzende Acetanilid. Ein Teil der zwischen 135° und 138° C. siedenden

Flüssigkeit, welche völlig durch Geruch und Aussehen an das o-Anisidin erinnerte, ergab folgenden auf Anisidin stimmenden Stickstoffgehalt.

Es entwickelten 0,247 g Substanz 24,4 ccm Stickstoff = 0,028121 g N bei 748 mm Barometerstand und 15° C.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,382 %	11,385 %

Dieses Basengemisch bestand also aus Anilin und o-Anisidin.

Um die Base des Zinndoppelsalzes zu erhalten, wurde zunächst nach der bekannten Methode des Entzinnens durch Schwefelwasserstoff verfahren. Dieses Verfahren gestaltete sich aber zunächst durch die sehr lange Dauer[1]), welche das Ausfällen des Schwefelzinns selbst in stark verdünnter wässriger Lösung beanspruchte, zu einem recht unbequemen; sodann erschien sie für diesen Fall unbrauchbar, da selbst in der kochenden Lösung eine Menge silberglänzender Blättchen sich mit dem Schwefelzinn zugleich ausscheiden, aus diesem Niederschlage aber nicht wieder zurückgewonnen werden konnten. Eine derartige Schwerlöslichkeit eines Chlorhydrates, denn um ein solches könnte es sich hier nur handeln, war bei den Semidinbildungen, soweit aus den Abhandlungen darüber zu ersehen war, nie zu beobachten. Um diesen Ausscheidungen zu begegnen, wurde versucht, die Base des Zinndoppelsalzes direkt in Freiheit zu setzen. Zu diesem Zwecke wurde dem in Wasser gelösten Zinndoppelsalz so lange festes Kali zugesetzt, bis die anfangs sich abscheidenden Oxyde des Zinns im Überschuss des

[1]) Jacobson (Ber. 26, 689) beobachtete gleichfalls eine derartig langwierige Fällung, und, angesichts der geringen Menge organischer Verbindung, die aus dem Zinndoppelsalz so resultierte, spricht er die Vermutung aus, dass die Zinnverbindung der Base in diesem Falle weit zinnreicher sein müsse.

Alkalis wieder gelöst worden waren. Die erkaltete, trübe Flüssigkeit wurde nun abgegossen, der bleibende Rückstand mehrfach durch Dekantieren mit Wasser ausgewaschen und die gesammte alkalische Wassermenge mit Äther mehrfach ausgeschüttelt. Diese Ätherportionen waren nun durch Emulsionen, wie sie sich beim Behandeln der alkalischen Zinnlösungen mit Äther oft nebenbei bilden, stark verunreinigt und mussten filtriert werden. Die Ausbeute an Umlagerungsbase wurde wohl auch hierdurch vermindert. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein weisser, krystallinischer Körper, der von einer geringen öligen Beimengung durch Abpressen und mehrfaches Umkrystallisieren aus heissem Petroläther rein weiss zu erhalten war. Er zeigte denselben Schmelzpunkt wie die Verbindung, welche aus dem bei 200° C. übergehenden, zähflüssigen Destillat gewonnen wurde.

Jacobson[1]) giebt eine Anzahl Reaktionen an, durch welche sich die Semidinnatur, bezw. der Unterschied zwischen Ortho- und Parasemidin, schnell erkennen lässt. Wie schon vorher bemerkt, wurde durch Reduktion des Benzol-azo-p-phenetols nach Jacobson[1]) ein Ortho- und Parasemidin dargestellt, um besonders die Farbreaktionen dieser Semidine an zwei bekannten Verbindungen durch eigene Anschauung kennen zu lernen.

Das aus 10 g Benzol-azo-Phenetol zunächst erhaltene Orthosemidin, die Bohn'sche Base, wurde zum Teil aus dem reichlichen Zinndoppelsalz (nach Jacobson) isoliert und zeigte intensiv jene für Orthosemidine charakteristischen Färbungen mit Natriumnitrit oder Eisenchlorid. Das Parasemidin, das von Jacobson aus 120 g des Azokörpers in der geringen Menge von 6 g erhalten

[1]) Ber. 25, 1017; 26, 689.

werden konnte, war von mir natürlich nur in geringen Spuren (ca. 0,2—0,3 g) zu erhalten. Die Nitrit- und Eisenchloridreaktionen der Parasemidine waren jedoch ausserordentlich intensiv zu Tage tretend. Diese Farbenreaktionen wurden von Jacobson zur Unterscheidung zwischen Ortho- und Parasemidin verwendet; sie können daher auch zum Nachweis der Anwesenheit von Semidinverbindungen überhaupt benutzt werden. Sie bestehen kurz darin, dass ein Orthosemidin, gelöst in verdünnter Salzsäure, beim Eintropfen einer Natriumnitritlösung, meist unter vorübergehendem Auftreten einer Schmutzigrot- oder violettfärbung, einen Niederschlag giebt, der bald krystallinisch wird; ein Parasemidin aber beim Zusatz einer Natriumnitritlösung zunächst eine blaue Tönung, dann, unter vorübergehendem Auftreten von intensiv roten Färbungen, eine völlig klare, auffällig rote oder rotgelbe Lösung verursacht. Die allgemeine Semidinnatur verrät sich also jedenfalls hierbei immer durch Auftreten charakteristischer Farbentöne.

Mit Eisenchlorid ferner geben Orthosemidine in verdünnter salzsaurer Lösung intensive (rot, blau) Färbungen, ändern diese Färbungen aber zumeist in charakteristischer Weise beim Zusatz von konzentrierter Salzsäure; während ein Parasemidin intensive Färbungen, die es in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid giebt, beim Versetzen mit konzentrierter Salzsäure ohne Farbenumschlag verliert[1]).

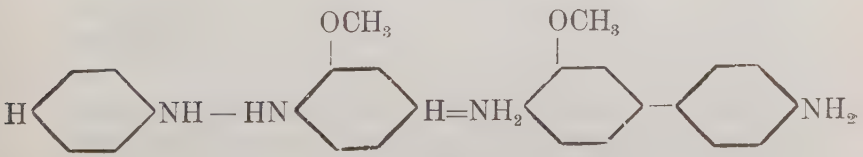
Die Semidinnatur an sich zeigt sich auch hier wieder durch auffällige Farbenerscheinungen.

Die krystallinische Verbindung nun, welche bei der Reduktion von Benzol-azo-anisol sich in allerdings nur geringer Menge — ich erhielt aus 10 g Azokörper bei dem zweiten, nicht durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff unternommenen Versuch

[1]) Annal. 287, 129 u. folg.

0.9 g Ausbeute, wobei allerdings durch die erwähnte Emulsionsbildung starke Verluste zu vermuten sind, — bildete und durch ihre leichte Löslichkeit in verdünnten Säuren, speciell Salzsäure, und Diazotierbarkeit als Base anzusprechen ist, zeigte diese charakteristischen Farbreaktionen mit Natriumnitrit oder Eisenchlorid in sehr verdünnter salzsaurer Lösung in keiner Weise. Mit Natriumnitrit lässt sie sich wohl diazotieren, wie man an der Entwickelung von Stickstoffbläschen sieht, nimmt aber nicht im entferntesten jene schöne Farbenfolge an, welche beim Parasemidin, selbst bei der sehr geringen Menge, beobachtet werden konnte. Die Lösung wird am Ende schwach gelb und bleibt klar. Auch mit Eisenchlorid war nichts von der intensiven Semidinreaktion zu bemerken.

Es ist daher mit Sicherheit anzunehmen, dass eine Semidinumlagerung nicht stattgefunden hat. Wenn sich daher überhaupt durch Umlagerung eine der Hydrazoverbindung isomere Base gebildet hat, könnte nur eine durch Benzidinumlagerung entstandene Verbindung vorliegen. Das Benzolhydrazo-o-anisol würde sich also in geringer Menge zu einem Orthomonomethoxybenzidin umgelagert haben.



$C_{13}H_{14}ON_2$.

In der That konnte ein für diese Formel passender Procentgehalt erhalten werden. Durch die Analyse allein würde sich diese Vermutung allerdings nicht stützen lassen, da ja die Semidine als Isomere dieselben Daten besitzen.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1404 g Substanz ergeben 0,3751 g CO_2 = 0,10229 g C und 0,0838 g H_2O = 0,00933 g H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,89 %	72,85 %
H = 6,54 %	6,64 %

Stickstoffbestimmung.

0,1271 g Substanz liefern bei 760 mm B. und 16 °C 14,4 ccm Stickstoff = 0,01679 g N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 13,083 %	13,21 %.

Es wurde nun von Jacobson[1]) gelegentlich der Reduktion des Benzol-azo-veratrols durch die — unbeabsichtigte — Abspaltung einer Methoxylgruppe ein Methoxybenzidin nebenher in geringer Menge erhalten. Dieser Körper, dem die Constitution NH_2—⟨—⟩—⟨—⟩—NH_2 (OCH_3) gegeben wird, schmilzt bei 104° C und hat besonders in seinem Verhalten gegen Natriumnitrit und Eisenchlorid grosse Ähnlichkeit mit der vorliegenden Base. Er giebt mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung keine Färbung, lässt sich durch Natriumnitrit wohl diazotieren, giebt aber hierbei keine besonders auffallende Farbreaktion oder einen Niederschlag und bildet ein schwer lösliches Sulfat. Die Jacobson'sche Verbindung ist gleichfalls in Benzol leicht, in Petroläther und Äther schwer löslich. Ich würde daher gemäss der Analyse und seinem Verhalten auch vorliegenden Körper als eine Benzidinverbindung, das bereits erwähnte Orthomonomethoxybenzidin, ansprechen.

Leider war das vorhandene Material zu gering, um durch Derivate diese Ansicht noch mehr zu unterstützen. Die Verbindung erweicht bei 84° C

[1]) Ber. 29, 2638.

und schmilzt bei 86°—87° C zu einer klaren Flüssigkeit; sie ist schwer löslich in Wasser, leicht in verdünnten Säuren, nicht leicht in Äther und sehr schwer in Petroläther löslich, aus welchem sie umkrystallisiert mikroskopisch kleine Krystalle bildet.

Das Benzol-azo-o-anisol wurde also bei der Reduktion zum grössten Teil gespalten, zum kleineren Teil umgelagert. Die grosse Spaltbarkeit erklärt sich vielleicht in der Beeinflussung durch die orthoständige Methoxylgruppe.

Es wurde sodann noch versucht einige Salze unseres Azokörpers darzustellen. Das Chlorhydrat scheint gleich demjenigen des Benzol-azo-phenetols[1]) nicht recht existenzfähig zu sein. Vielfache Versuche es zu erhalten zeitigten entweder den Azokörper wiederum, oder eine harzige, stark Salzsäure aushauchende Substanz. Es wurde so z. B. versucht durch Einleiten von trockener Salzsäure in die Lösung des Azokörpers in wasserfreiem Benzol, durch Verreiben in heisser konzentrierter Salzsäure, in der er sich übrigens kaum löst, oder durch Versetzen seiner Lösung in Eisessig mit überschüssiger Salzsäure das Chlorhydrat zu erhalten.

Dagegen gelang es leicht das Platin- und Golddoppelsalz der Azoverbindung zu erhalten.

Ersteres wurde dargestellt, indem zu dem in kaltem Eisessig gelösten Azokörper etwas mehr als die berechnete Menge Platinchlorid zugesetzt, und nach einiger Zeit unter Schütteln langsam konzentrierte Salzsäure in geringem Überschuss zugefügt wurde. Das Platindoppelsalz schied sich sofort quantitativ aus und wurde nach einigem Stehen abfiltriert. Es bildet prächtig glänzende, braunrote Blättchen, welche mit wenig Äther abgespült, mehrfach scharf abgepresst und im Exsikkator bei Gegenwart von

[1]) Ber. 30, 1625.

Ätzkali getrocknet wurden. Das Salz ist löslich in Wasser, absolutem Alkohol und heisser Salzsäure, schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol, Petroläther und kalter verdünnter Salzsäure.

Es schmilzt bei 176° C. und zeigte folgenden, auf die Formel

$$(C_6H_5N : NC_6H_4OCH_3HCl)_2PtCl_4$$

stimmenden Gehalt an Platin:

0,1735 g Substanz gaben 0,0405 g Platin = 23,34 % Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 23,37 %	23,34 %.

$(C_{26}H_{26}O_{12}N_4Cl_6Pt.)$

Das Goldsalz wurde erhalten durch Versetzen des in Alkohol gelösten Benzol-azo-anisols mit der berechneten Menge Goldchlorid und Übersättigen mit konzentrierter Salzsäure. Es scheidet sich bald als eine lebhaft glänzende Krystallmasse aus und bildet, aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, nachdem es zuvor mehrfach mit wenig Benzol gewaschen und scharf getrocknet worden war, schön goldigglänzende, rötliche Nadeln, welche bei 138° C schmelzen und lange im Zustande der Überschmelzung bleiben. Das Salz ist löslich in konzentrierter Salzsäure, sehr schwer in kalten verdünnten Säuren, unlöslich in Benzol und Petroläther.

Die Goldbestimmung ergab ein für die Formel

$$(C_6H_5N : NC_6H_4OCH_3HCl)AuCl_3$$

stimmendes Resultat. Es wurden aus 0,231 g Substanz 0,0832 g Au erhalten.

Berechnet:	Gefunden:
Au = 35,82 %	36,01 %.

Beide Salze wurden, da sie beim Erhitzen Neigung zum Sublimieren zeigten, vor ihrer Verbrennung im Tiegel durch konzentrierte Salpetersäure zerstört.

$(C_{13}H_{13}ON_2Cl_4Au)$

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Diesem meinem hochverehrten Lehrer für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die er mir während der Arbeit stets bereitwilligst zu teil werden liess, auch an dieser Stelle herzlichst zu danken, ist mir eine angenehme Pflicht.